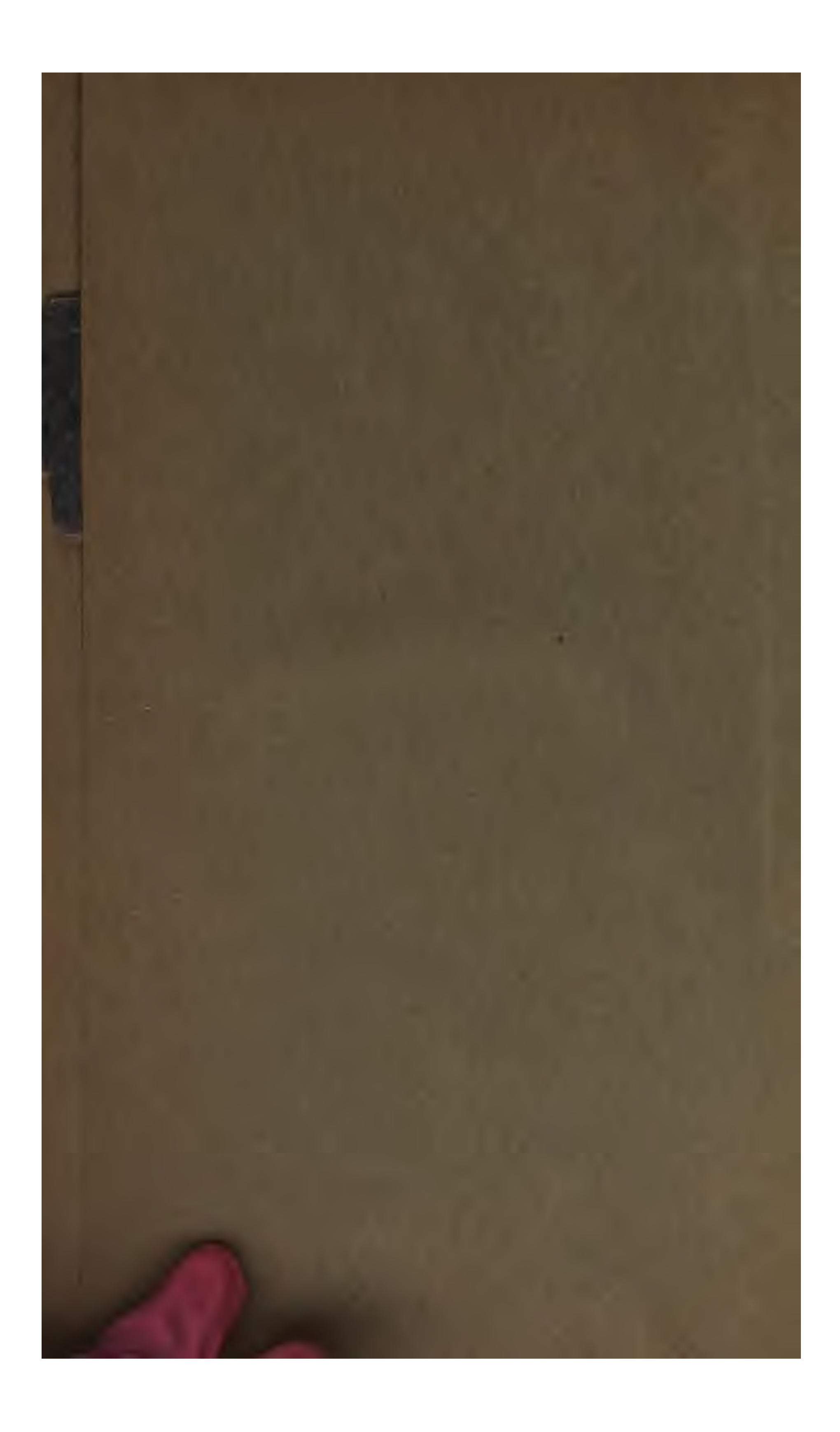
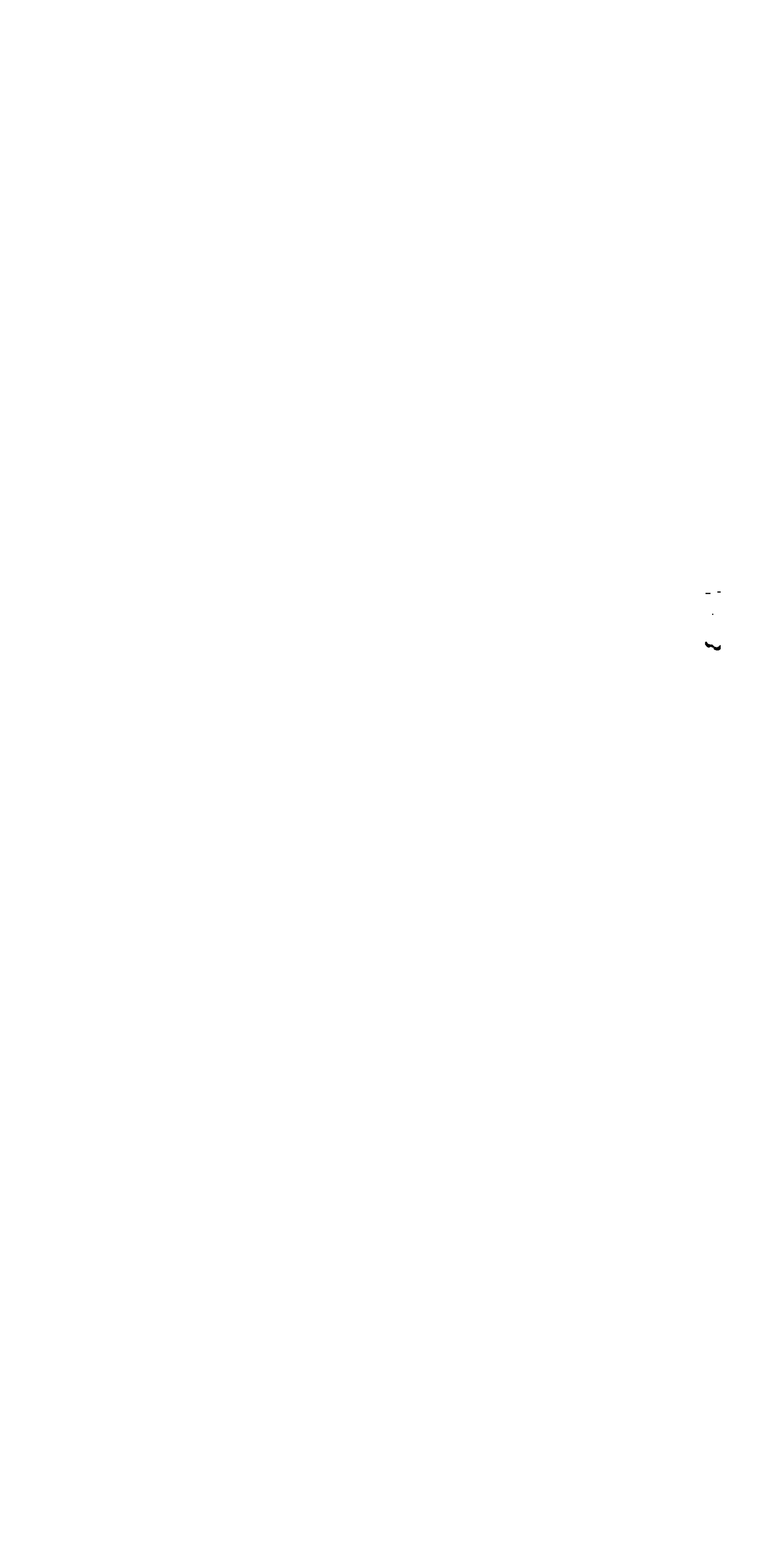












ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXII.



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDSECHZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

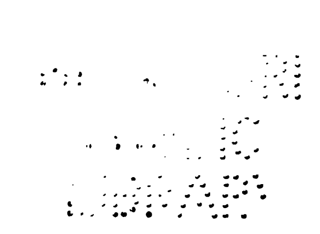
H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.





LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXII.

Neuntes Heft.

Geschlossen am 1. August 1887.

Zehntes Heft.

Geschlossen am 15. September 1887.

Elftes Heft.

Geschlossen am 15. October 1887.

Zwölftes Heft.

Geschlossen am 10. November 1887.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1887. ANNALEN № 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXII.

I. *Versuche mit einem Dampfstrahl;* *von Robert von Helmholtz.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1.)

I. Lässt man aus einer engen, am besten 1 bis 2 mm weiten Oeffnung einen Dampfstrahl ausströmen — jedoch nicht gerade senkrecht über der den Dampf erzeugenden Heizflamme — so zeigt derselbe, gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet, das bekannte nebelhafte, indifferent grauweisse, mehr oder weniger undeutliche Aussehen. Am schärfsten sichtbar ist er, wenn die Beleuchtung, etwa das Fensterlicht, schräg von vorn kommt, vom Auge selbst aber abgeblendet ist. Dann gelangt nur das von den Nebelkügelchen gebeugte Licht zum Beobachter. Hat man sich unter diesen „normalen" Umständen die Erscheinung des Strahles eingeprägt — sie wird u. a. von der Ausströmungsgeschwindigkeit des Dampfes und der Feuchtigkeit der Zimmerluft abhängen — so nähere man dem Anfang des Strahles eine „electrische Spitze", welche etwa mit einem Pole einer Influenzmaschine verbunden ist.

Sobald aus derselben Electricität auszuströmen beginnt, ändert sich das Aussehen des Strahles in auffallender Weise. Derselbe hebt sich nämlich plötzlich nicht nur viel heller und deutlicher von dem dunklen Hintergrund ab, sondern er nimmt auch mehr oder weniger intensive Färbungen an, die sofort an die in Nebelschichten auftretenden Diffractionsfarben erinnern.[1]) Da letztere bekanntlich von der Grösse und Regelmässigkeit der Nebeltröpfchen abhängen, so liegt der Schluss nahe, dass durch die electrischen Kräfte die

1) S. darüber Kiessling, Naturw. Ver. Hamburg-Altona 8. p. 1. 1884.

Condensation des Dampfes beeinflusst, und zwar beschle
wird. Die Art, wie sich die Farben mit der Electris
der Spitze ändern, scheint dies zu bestätigen. Ist nä
die Menge der ausströmenden Electricität sehr gross, so
der Strahl bläulich bis tief azurblau wie der Himmel.
Färbung deutet auf sehr zahlreiche, sehr kleine und
regelmässige Nebeltröpfchen hin. Ich erwähne blos,
unter diesen Verhältnissen oft auch ein eigenthümlich zis
des Geräusch hörbar ist. Lässt der Strom der Electr
allmählich nach, so wird das Blau immer weisslicher,
auf das Hinzutreten grösserer Tropfen deutet; dann
treten purpurne, rothe, später gelbe, grüne und endlic
ganz schwacher Wirkung wieder blassblaue Farbentöne
höherer Ordnung auf.

Dass dieselben in der That mit der Grösse der Tr
zusammenhängen, geht auch daraus hervor, dass sie im S
gleichzeitig auftreten, und zwar so, dass die Farben
unten nach oben langwelliger werden. Bei der zuletz
nannten schwächsten Wirkung in der schematischen Z
nung (Fig. 1) ist z. B. der Strahl: bis *a* überhaupt unsich
bis *b* blau, bis *c* grün, bis *d* gelb, bis *e* roth purpurn,
der bei weitem grösste Rest wieder blau. Eine so ru
Einstellung der Farben ist übrigens mit der electris
Spitze nicht zu erreichen, da das Potential der Influen
schine zu veränderlich ist. Ich werde später dafür ein
seres Mittel angeben.

Die Wirkung der Spitze auf den Strahl ist eine
schnelle. Sorgt man nämlich durch Näherung der
der Maschine dafür, dass letztere in beliebig kurzen I
vallen durch Funkenübergang entladen wird, so entsp
jedem Funken ein plötzliches Zusammenzucken, d. h. B
werden des Strahles, worauf wieder ein „Aufflammen",
abermaliges Verschwinden u. s. w. folgt. Bei gut gelad
feiner Spitze äussert sich der geschilderte Einfluss bis
mehrere Decimeter Entfernung.

Diese eigenthümliche Wirkung electrischer Kräfte
die Condensation des Wasserdampfes hatte ich zufällig b
achtet. Da sie meines Wissens noch nicht beschrieben

suchte ich in einer Reihe von Versuchen ihren Bedingungen nachzugehen, und theile hier mit, was ich bisher zu finden geglaubt, obgleich noch mehrere wichtige Ergänzungen fehlen, zu denen mir jetzt die Zeit mangelt.

Leicht zeigte es sich zunächst, dass es nicht auf das Potential, sondern auf die Dichte der einwirkenden Electricität ankommt, d. h. eine geladene Kugel übt keine Wirkung. Wenn sie es thut, so kann man sicher sein, dass ein daran hängendes Haar oder ein Wassertröpfchen als Spitze wirkt. Ferner bewirkt jeder der Kugel abgezogene Funke ein plötzliches Aufflammen des Strahles. Es ist auch nothwendig, dass zwischen Strahl und Spitze ein Potentialunterschied herrscht, da z. B. die Wirkung sehr geschwächt wird, wenn die Ausflussöffnung gleichnamig electrisirt wird.

Diese und andere Umstände zeigen, dass es vornehmlich auf die Menge der ausströmenden Electricität ankommt. Es fragt sich nur: ist es diese selbst oder etwas, was mit ihr zusammen von der Spitze ausströmt? Ein dazwischen gehaltener Schirm, einerlei aus welchem Material, hindert die Wirkung und wirft gleichsam einen electrischen Schatten auf den Strahl. Jedenfalls ist es also etwas geradlinig, und zwar mit grosser Geschwindigkeit Weggeschleudertes.

Nach den früheren Versuchen von Aitken[1]), Coulier[2]), Kiessling[3]) und mir selbst[4]) über die Abhängigkeit der Nebelbildung vom Staubgehalt der Luft liegt nun die Vermuthung sehr nahe, dass die Spitze aus der Atmosphäre Staubtheilchen heranziehe und geladen wieder abstosse.

Es lässt sich mathematisch näher nachweisen, dass sehr kleine indifferente Körper sich stets nach den Stellen der grössten Dichtigkeit der Kraftlinien hinbegeben müssen, und zwar je kleiner, desto schneller.

---

1) Aitken, Nat. **23.** p. 195 u. 384. 1880; Hauptarbeit in: Trans. of the Roy. Soc. Edinb. **30.** p. 337. 1881.

2) Coulier u. Mascart, Journ. de pharm. et de chim. (4) **22.** p. 165. 1875; Referat d. Naturforscher 1875. p. 400 u. 453.

3) Kiessling, Naturw. Ver. Hamburg-Altona **8.** p. 1. 1884.

4) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** p. 527. 1886.

Auch wäre es zweitens möglich, dass durch das heftige Ausströmen der Electricität feste Theilchen des Spitzenmaterials mitgerissen würden.

Zur näheren Prüfung dieser Auffassung stellte ich folgenden Versuch an. Ich verlegte die Spitze in einen „Nebelapparat", d. h. ein geschlossenes Glasgefäss mit 2 Hähnen, in welchem sich Wasser und Luft befand. Durch adiabatische Ausdehnung konnte Nebel erzeugt werden, der durch einen Lichtkegel in geeigneter Weise beleuchtet wurde.

Nach obiger Theorie wäre zu erwarten, dass der Nebel am dichtesten in der Nähe der electrisirten Spitze auftreten müsse. Gerade das Gegentheil tritt ein. Es entsteht sofort nach dem Beginn der Electrisirung ein nebelfreier Raum vor der Spitze, und innerhalb weniger Secunden ist Nebel und Staub und alles, was in der Luft suspendirt war, in einer Art von Sturmwind hinweggefegt und bleibt wahrscheinlich an den Wänden des Gefässes haften. Von nun an ist es überhaupt (bis auf selten hinwegzubringende vereinzelte Kerne) unmöglich, Nebel in dem Raume zu bilden, es sei denn, dass frische Luft aus der Atmosphäre eingelassen werde. Uebrigens ist ja diese Methode, Luft von Staub zu befreien, längst bekannt[1]) und sogar praktisch verwendet worden.

Hier interessirt uns nur soviel, dass man eine Verdichtung des Nebels auch im ersten Moment, wo noch reichlich atmosphärischer Staub vorhanden, nicht beobachten kann, und dass die Spitze selbst sicher kein Stauberzeuger ist. Ich erinnere hier beiläufig daran, dass nach Nahrwold[2]) Luft unter den geschilderten Bedingungen, also von Staub befreit, durch eine Spitze nicht electrisirbar ist.

Es ist daher zum mindesten nicht sehr wahrscheinlich, dass der Dampfstrahl in dem erwähnten Falle durch feste Staubtheilchen gefärbt werde.

Eine andere Möglichkeit war zu prüfen. Das an der Spitze bekanntlich gebildete Ozon könnte die Ursache des Phänomens sein. Es zeigte sich zwar schnell, dass der

1) Nahrwold, Wied. Ann. **5.** p. 460. 1878; s. auch Lodge, Nat. **31.** p. 268. 1885.
2) Nahrwold, l. c.

Dampfstrahl viel früher reagirt als das bekannte Jodkalium-Stärkepapier, welches durch Ozon gebläut wird. Doch konnte letzteres möglicherweise zu unempfindlich sein. Es wurde daher Luft künstlich mit Ozon geschwängert und gegen den Strahl geblasen. Nunmehr blieb dieser unverändert, während das Papier sich bläute. Es ist hierdurch bewiesen, dass Ozon wenigstens in seiner (dreiatomigen) Dauerform nicht wirksam ist. Ueberhaupt ist nach meinen und, wie mir Hr. Kiessling mittheilte, auch nach seinen Versuchen eigentliches Ozon an sich kein Nebelbildner, während Mascart[1]) bei der Fortsetzung Coulier'scher Versuche sagt: „L'air fortement ozonisé parait être très-actif".

Da somit die electrische Spitze keine Entscheidung darüber lieferte, was die Ursache der Veränderung des Dampfstrahles sei, wurde die zweite Methode geprüft, mittelst deren man Electricität in die Luft überzuführen pflegt — nämlich ein glühender Platindraht, welcher durch eine isolirte Batterie im Glühen gehalten und durch eine Influenzmaschine electrisirt wird. Derselbe erwies sich im höchsten Maasse wirksam auf den Dampfstrahl. Er konnte bis auf $^1/_2$ m von demselben entfernt werden, und doch trat noch deutliche Farbenänderung ein.

Derselbe wurde nun dem Parallelversuch im Nebelgefäss unterworfen. Auch hier wurde während der Electrisirung vorhandener Nebel verjagt. Aber im Gegensatz zum früheren Versuche konnte sofort nach dem Anhalten der Influenzmaschine wieder Nebel erzeugt werden. Ja, wenn das Gefäss von Staub frei gewesen war, konnte man durch ganz kurzes Glühen des Drahtes dasselbe wieder dicht mit Nebelkernen anfüllen. Der glühende Draht ist also an sich ein Stauberzeuger, und die electrischen Kräfte schleudern denselben nur fort und gegen die Wände.

Schon Coulier hatte gefunden, dass glühende Körper Stauberzeuger sind. Aitken schreibt aber deren ganze Wirkung oberflächlichen Verunreinigungen zu. Dieselben spielen auch nach meinen Erfahrungen eine sehr leicht täuschende

1) Referat in Naturforscher. 1875. p. 453.

Rolle. Dennoch steht die Thatsache fest, dass Platin wenigstens von heller Gelbgluth an immer Nebelkerne liefert (was übrigens Aitken nicht leugnet). Den zu glühenden dünnen Draht führte ich mittelst wohl ausgeglühter dicker Platindrähte in das Nebelgefäss. Derselbe war geknickt, sodass er zugleich als Spitze gebraucht werden konnte. Nun wurde immer abwechselnd geglüht und electrisirt. Stets ergab sich dasselbe Resultat, dass das Glühen Nebelkerne lieferte, das Electrisiren sie gegen die Wände trieb und verschwinden machte. Ich überzeugte mich speciell, dass sie nicht etwa wieder durch Luftströme aufgejagt wurden. Wie sollen hierbei Verunreinigungen auf den Draht gelangen? Es scheint daher wahrscheinlich, dass wirklich Platintheilchen abgeschleudert werden, ob man sich dieselben aber als Dampfmolecüle oder als durch die mechanische Wirkung der Wärme abgerissene feste Theilchen zu denken haben, wollen wir unentschieden lassen. Für die sogenannte „Electrisirung der Luft“ durch einen glühenden Draht ist das aber jedenfalls eine beachtenswerthe Thatsache!

Da also schon der einfach glühende (nicht electrisirte) Draht im geschlossenen Gefäss Nebelkerne bildete, so musste nun wieder rückwärts der Gegenversuch gemacht werden, ob nicht auch der Dampfstrahl auf einfach glühende, nicht künstlich electrisirte Körper reagirte.

Dies ist nun in der That der Fall. Wurde der ungeladene Platindraht durch den Strom in helle Gelbgluth versetzt, so trat eine Wirkung deutlich ein, nicht aber liess sie sich bei Rothgluth nachweisen, während electrisirtes, gereinigtes Platin schon unter Rothgluth wirkt! Man kann also in diesem Falle den Einwurf machen, dass die von der Batterie gelieferte Spannung jene Wirkung ausübt — doch macht es gerade bei Platin grosse technische Schwierigkeiten, diesen Einwurf zu umgehen. Andere Metalle dagegen, wie Silber, Eisen, Kupfer, Messing, liessen sich leicht in Flammen so weit erhitzen, dass sie noch längere Zeit den Dampfstrahl färbten. Auch erhitztes Glas war weit unter der sichtbaren Gluth wirksam. Ferner in sehr hohem Grade alle glimmenden organischen Körper: Holz, Papier, Tabak,

ferner besonders glimmender Schwefel. Man sieht dabei sofort, dass es auf die Rauchentwickelung nicht ankommt. Eigentlicher Tabaksrauch ist z. B. ganz einflusslos.

Von grossem Interesse wird das genauere Studium der Temperaturgrenzen sein, bei denen die einzelnen Stoffe den Strahl zu verändern beginnen, besonders im Vergleich zu ihrer spectroskopischen Färbung der Flammen. Manches scheint darauf hinzuweisen, dass der Dampfstrahl zur Färbung weniger hoher Temperaturen bedarf als die Flamme.

Da durch die vorigen Versuche der Gedanke sehr nahe gelegt war, dass Electricität immer nur durch „Staub" in die Atmosphäre übergeführt wird, so war ich sehr gespannt auf das Verhalten des Strahles gegen die Flammen, die ja die besten Vertheiler der Electricität sind. Dass sie Nebelbildner sind, hatten ebenfalls Coulier und Aitken bemerkt.

Eine Einwirkung derselben auf den Dampfstrahl wurde denn auch schnell constatirt. Aber es ist dabei die Vorsicht zu brauchen, dass die Flammen nicht direct unter den Dampfstrahl gestellt werden, weil vermöge der grossen Erwärmung der verbrannten Gase der ganze Strahl gleichsam ausgelöscht wird, indem überhaupt keine Condensation mehr eintritt. Man stelle sie daher seitlich und blase oder fächle die davon aufsteigenden Gase gegen den Strahl; oder man führe die Gase durch ein längeres, abkühlendes Schornsteinrohr zum Strahl hin. Eine Erhitzung des Rohres muss aus naheliegenden Gründen vermieden werden. Erstere Methode ist übrigens sehr bequem und einwurfsfrei. Unter solchen Bedingungen zeigt sich nun, dass Flammen im allgemeinen sehr wirksam sind. Diese Wirkung steigt noch, d. h. äussert sich in noch grösseren, auch seitlichen Entfernungen, wenn die Flamme electrisirt wird!

Dies gilt von der gewöhnlichen Gasflamme, einerlei, ob leuchtend oder nicht. Sie färbt den Strahl stark blau. Es gilt ferner von der Kohlenoxydflamme, von der Wasserstoffflamme, von der Petroleum-, Stearin- und Terpentinflamme. Es ist dabei ganz einerlei, ob die Flammen russen oder nicht. Im Gegentheil, je besser die Verbrennung vor sich geht, desto stärkere Wirkung.

Es gilt aber nicht von einer ganz rein brennenden Aethyl-Alkohol oder -Aetherflamme. Rein brennt eine solche Flamme, wenn der äussere bläuliche, fast unsichtbare Flammenmantel normal, d. h. ungefärbt ist. Sowie ein Natriumtheilchen etc. hineinkommt, leuchtet er auf, und sofort tritt eine Wirkung auf den Dampfstrahl ein. Es muss daher, wenn man den Alkohol durch einen Docht zuführt, grosse Sorgfalt auf letzteren verwendet werden, damit ja kein Fäserchen desselben verbrennt.

Reiner gelingt der Versuch, wenn man Alkoholdämpfe aus einer gut ausgeglühten Platinröhre ausströmen lässt und entzündet. Solche unwirksamen Flammen sind wichtige Hülfsmittel des Versuchs, weil man mit ihnen am besten die Wirksamkeit oder Nichtwirksamkeit erhitzter, d. h. in die Flamme eingeführter fester Körper prüfen kann. Um Platin wirksam zu machen, ist die Alkoholflamme nicht heiss genug.

Da der Einwand nahe liegt, dass der von aussen in die Flammen gerathende atmosphärische Staub dieselben „wirksam" mache, so gab ich mir Mühe, diesen Einfluss zu beseitigen. Zu diesem Behuf filtrirte ich die zusammen zu verbrennenden Gase, z. B. Luft und Wasserstoff und liess sie im Innern eines unten geschlossenen Cylinders brennen. Zudem wurde die Brenneröffnung durch ein silbernes Netz ersetzt, welches durch Spülung ganz kalt erhalten wurde, um den eventuellen Einfluss des erhitzten Metalls zu beseitigen. Durch alle diese Maassregeln wurde die „Wirksamkeit" der Flamme um nichts vermindert.

Warum sollte auch schliesslich eine Alkoholflamme weniger Staub enthalten als eine Wasserstoffflamme? Warum wirken russende Flammen schlechter wie nicht russende? Kurz, die „Staubhypothese" scheint für die Flammen nicht zu genügen.

Grösseren Einfluss scheint dagegen die Temperatur der Flamme zu haben. Erstlich ist bekannt, dass besonders die nicht wirksame wässerige Alkoholflamme eine der kühlsten ist, dagegen die wirksamen Wasserstoff-, CO- und Leuchtgasflammen zu den heissen Flammen gehören. Ferner liess sich zeigen, dass, wenn die Leuchtgasflamme durch Bei-

mengung eines indifferenten Gases, z. B. CO_2 mehr und mehr abgekühlt wird, auch ihre Wirksamkeit mehr und mehr aufhört. Ist Leuchtgas so weit mit Kohlensäure gemischt, dass es nur noch durch eine beständige an sich unwirksame Alkoholflamme am Brennen erhalten werden kann, so ist es auch selbst nahezu unwirksam.

Eine sehr erwähnenswerthe Thatsache ist andererseits folgende. Hält man ein glühendes Platingitter in einen Strom von nicht brennendem Leuchtgas, so glüht es bekanntlich weiter. Man kann die Stelle leicht so wählen, dass es gerade noch sichtbar glüht oder gar nur dunkle Strahlen aussendet und das Gas nicht mehr entzündet. Unter diesen Umständen ist das Platin an sich nach dem vorigen unwirksam. Trotzdem wird der Strahl von dem „katalysirten" Gase ganz ebenso gefärbt, wie von eigentlich, d. h. leuchtend verbranntem.

Mit Alkohol gelang der Versuch nicht, wenn auch das Gitter hell glühte, und deutlicher Aldehydgeruch wahrnehmbar war.

Ich verlasse nunmehr die Flammen und nenne noch eine letzte Kategorie von Erscheinungen, die den Dampfstrahl zu färben vermögen, das sind gewisse chemische Substanzen. Bei den früheren Versuchen über Nebelbildung hatte ich gefunden, dass geringe Mengen von Dämpfen der stärksten Säuren, besonders H_2SO_4, ferner suspendirte Salze, besonders Salmiak, den Nebel „permanent" zu machen vermögen, also, wie das auch leicht verständlich, die Condensation des Wasserdampfs beschleunigen.

Aehnliches suchte ich nun beim Dampfstrahl. Bringt man einen Tropfen ganz concentrirter Schwefelsäure in die Nähe der Ausflussöffnung, so färbt sich der Strahl intensiv blau. Diese Wirkung nimmt aber mit der Concentration der Säure sehr schnell ab, sodass sie schon bei einer 86 procentigen Säure kaum mehr zu constatiren war. Dem entsprechend ist ja auch anzunehmen, dass die Dampfspannung der Säure bei Wasserzusatz sehr schnell abnimmt. Diese Wirkung der Säure liefert das Mittel, um die Färbungen des Strahles constant zu erhalten. Zu diesem Behufe bedecke man den Boden einer doppelt tubulirten Flasche mit

Schwefelsäure und blase nun Luft durch die Flasche gegen den Strahl. Durch Regulirung der Stärke dieses säurehaltigen Luftstromes kann man dann beliebige Grade der „Wirkung“ erzielen.

Andere Substanzen, die so stark wie H_2SO_4 wirkten, fand ich nicht. Salzsäure und Salpetersäure färbten den Strahl höchstens in erhitztem Zustand. Kommt aber Ammoniak noch hinzu, und tritt die Vereinigung zu den betreffenden Ammoniumsalzen erst im Strahl ein, so kann die Wirkung so stark sein, dass man sogar dasselbe zischend-knatternde Geräusch hört, wie bei der electrischen Spitze. Dagegen wirkt schon ausserhalb des Strahles gebildeter Salmiaknebel fast gar nicht, wie überhaupt aller sichtbarer, also grobkörniger Staub.

Zum Schluss dieses Abschnitts möchte ich noch eine ingeniöse Anwendung der beschriebenen Versuche im Grossen erwähnen, die ich zufällig kürzlich in dem sogenannten Solfatara-Krater bei Neapel sah. Dort entsteigen den Ritzen und Höhlen des von heissen Quellen unterwühlten Bodens fortwährend Wasserdämpfe, die aber in der sonnenerhitzten Luft sich schnell auflösen. Um dieselben den Fremden nun recht grandios darzustellen, zünden die Führer einfach ein kleines Häufchen Reisig oder nur ein Stückchen Papier an, und sofort ballen sich die Dämpfe mehrere Meter im Umkreis vor den Augen des staunenden Fremden zu dichten weissen Wolken zusammen.

II. Dieses sind ungefähr die Thatsachen, die ich beobachtete. Es geht aus ihnen das eine wenigstens sicher hervor, dass die Ursachen der Erscheinungen im offenen Dampfstrahl im wesentlichen dieselben sind, welche die Nebelbildung im geschlossenen Gefäss beeinflussen und dort untersucht waren. Zum mindesten ist also die Benutzung des Dampfstrahls eine neue bequemere Methode, jene Bedingungen zu untersuchen. Der Versuch mit der electrischen Spitze, von dem wir ausgingen, ist aber überhaupt nur mittelst des Dampfstrahls ausführbar. Und gerade er scheint mir erhöhte Bedeutung zu gewinnen, weil er durch die Staubtheorie nicht erklärt werden kann. Auch bei den Flammen war die Durch-

führung derselben so schwer, dass Coulier, der bekanntlich zuerst die Staubtheorie aufgestellt hat, dieselbe später widerrief. Aitken dagegen suchte alles, wie auch ich zuerst nachweisen zu können hoffte, durch Verunreinigungen und Erhitzung der Brennermündungen etc. zu erklären[1]), sieht sich aber in seiner schliesslichen Hauptarbeit[2]) gezwungen, zuzugeben, dass doch wohl die Verbrennungsproducte selbst Nebelkerne bilden. Er scheint anzunehmen, dass es feste oder flüssige Condensationsproducte der Verbrennungsgase seien, hält also auch in diesem Fall die Kernhypothese aufrecht.

Was nämlich Aitken und jeden anderen zur Annahme fester Kerne zuerst führen muss, ist folgender Umstand. Wenn man die Verbrennungsproducte einer Flamme mittelst Wattepfropfens filtrirt, oder wenn man sie tagelang im geschlossenen Gefäss stehen lässt, so verlieren sie die Eigenschaft, Nebelbildner zu sein, ganz ebenso wie Luft, die mit sichtbarem Staub geschwängert ist oder mit glühenden Körpern in Berührung war. Dies ist eine unzweifelhafte Thatsache. Gasige Bestandtheile würden, so sollte man denken, das Filter passiren und sich unverändert im Gefäss erhalten, also können es nur feste Kerne sein. Woher sollten aber solche z. B. bei einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme kommen? Hier liegt ein Widerspruch vor, der vorläufig nur durch eine Hypothese gelöst werden kann. Wenn ich mir erlaube, eine solche zu geben, so ist es mehr um die Richtung anzudeuten, die fernere Versuche wohl einschlagen müssen.

Die Analogie zwischen übersättigtem Dampf — woraus der Dampfstrahl offenbar in seinem ersten Stadium besteht — einerseits und unterkühltem Wasser und Lösungen andererseits, ist schon öfters hervorgehoben.

Wie kleine Eis- oder Salzkrystalle in diesen Fällen An-

---

1) Siehe hierüber Aitken's Brief an die Nature **23.** p. 384. 1881.

2) Aitken, Trans. of the Roy. Soc. Edinb. **30.** p. 337. 1881. Ich bemerke hier, dass mir diese ausführliche Arbeit erst jetzt zu Gesicht gekommen ist; ich habe daher in meinem früheren Aufsatz (Wied. Ann. **27.** p. 527. 1886) viele der Aitken'schen Versuche unabhängig wiederholt und beschrieben mit theilweis abweichenden Resultaten.

satzflächen für den Uebergang aus dem labilen in den stabilen Zustand geben, so thut es der „Staub" (wir bezeichnen hiermit nur feste Kerne) beim Dampf. Aber es gibt erfahrungsgemäss auch eine zweite Veranlassung für das plötzliche Erstarren der labilen Flüssigkeiten: das sind heftige mechanische Erschütterungen.

Liesse sich nicht Aehnliches beim Gaszustand denken? Freilich können wir nicht erwarten, dass sinnlich wahrnehmbare mechanische Stösse auf so „weiche" Körper, wie die Gase Einfluss haben. Selbst Schallwellen sind noch langsame Bewegungen gegen das Hinundherschwirren der Gasmolecüle. Es müssten schon Erschütterungen sein, die den inneren Bau der Molecüle selbst beträfen. Solche könnte die Lichtbewegung liefern. Und in der That zeigt das Chlorknallgas ein Beispiel, wo ein labiler gasförmiger Zustand durch Licht ausgelöst wird.

Die Wärme ihrerseits steigert zwar auch die innere Molecularbewegung, aber zugleich entfernt sie den Wasserdampf von seinem Condensationspunkt; eine einfache Erhitzung kann daher Nebelbildung nicht hervorrufen. Es bleiben aber noch andere Ursachen für eine wenigstens zeitweilige Erschütterung der Molecüle. Das sind chemische Processe. Wenn wir auch noch so wenig über die genaueren Bewegungserscheinungen wissen, soviel können wir sagen, dass die Neubildung eines Molecüls aus seinen ungesättigten Bestandtheilen von einer zeitweilig heftigeren Bewegung begleitet sein muss, als der mittleren Temperatur der Umgebung entspricht. Es käme also nur darauf an, einen geeigneten chemischen Process in den Dampfstrahl selbst zu verlegen. Wir sahen dementsprechend, dass die Bildung von Salmiaknebeln im Strahl den gewünschten Erfolg hatte — nicht aber ausserhalb desselben. Wir sahen ferner, dass concentrirte Schwefelsäure, welche zum Wasser selbst eine äusserst starke Verwandtschaft hat, auslösend wirkt. Ich möchte ihre starke Wirkung auch mehr als mechanische, denn als rein chemische auffassen, d. h. es nicht als nothwendig ansehen, dass der Wasserdampf selbst in den chemischen Process eingreift.

Auf diese Weise nämlich lässt sich auch eine Anschau-

ung von dem Einfluss so sehr verschiedener Flammen gewinnen. Eine Flamme ist ja nichts anderes, als der Ort eines fortdauernden chemischen Processes. Derselbe besteht in einer mehr oder weniger verwickelten Reihe von Zerlegungen, Neubildungen und Wiederzerlegungen von Gasmolecülen. Die Stabilität der Flamme, d. h. ihre Eigenschaft, eine annähernd bestimmte körperliche Form zu bewahren, zeigt nur, dass der mittlere chemische Zustand und die mittlere Temperatur eines Ortes dieselbe bleibt, und die Begrenzungsflächen der Flammenmäntel als Flächen gleicher mittlerer Zustände (als Isothermen) zu betrachten sind. Nicht aber ist daraus zu schliessen, dass an jeder Stelle der Flamme alle Molecüle in demselben Process oder gar im selben Stadium desselben Processes befindlich sein müssen. Durch gasanalytische Arbeiten (z. B. von Landolt[1]) ist gezeigt, wie fast an jeder Stelle fast alle Flammencomponenten zugleich auftreten, nur in allmählich sich ändernden Verhältnissen.

Wie in einem einfachen Gase nach den Anschauungen der Gastheorie die verschiedensten Geschwindigkeiten zu gleicher Zeit nur mit verschiedener Wahrscheinlichkeit vorkorkommen, so gehen in der Flamme Molecüle jeder Art, unverbrannte und verbrannte, neugebildete und dissociirte, gesättigte und ungesättigte, stark schwingende und niedrig temperirte, überall und fortwährend durcheinander. Aus diesen Gründen ist es nicht nur als möglich, sondern sogar als wahrscheinlich zu betrachten, dass auch ausserhalb der sichtbaren Flamme, d. h. in den sogenannten Verbrennungsgasen oder technisch ausgedrückt der „Abhitze", sich noch die Eigenschaften jener, wenn auch in schwächerem Maasse nachweisen lassen. Es ist mit anderen Worten wahrscheinlich, dass noch dissociirte, ungesättigte, vielleicht sogar noch ganz unverbrannte Molecüle hinausdiffundiren und sich erst ausserhalb der Flamme gegenseitig treffen und sättigen, dass dort also noch dieselben Processe wie in der Flamme auftreten, nur bei niedrigerer mittlerer Temperatur der Umgebung. Sollte

1) Landolt, Pogg. Ann. **99**. p. 389. 1856.

sich dies als richtig oder wahrscheinlich ergeben, so wäre nach dem obigen der Einfluss der Verbrennungsgase auf den Dampfstrahl dem Verständniss näher gerückt. Es würden dann chemische Umbildungen in statu nascendi, d. h. moleculare Erschütterungen im Strahl selbst vorkommen, ohne dass, wie es in der Flamme selbst zweifellos geschehen würde, die Gesammttemperatur den Dampf an seiner Condensation hinderte.

Es sind nun in der That mehrere der wesentlichen Eigenschaften der Flamme auch noch bei den Verbrennungsgasen nachgewiesen worden. Eine der charakteristischsten ist die Electricitätsleitung. Sie unterscheidet brennende Gase ganz wesentlich von den nicht brennenden, im chemischen Gleichgewicht befindlichen. Dennoch hat Giese[1]) sie für die verbrannten Gase bis zu gewisser Höhe über der Flamme, oder was dasselbe ist, bis zu einer gewissen Zeit nach ihrer Verbrennung nachgewiesen und zugleich gezeigt, dass die Leitungsfähigkeit der Brenngase durch den Act der Leitung selbst vermindert werde.

Unserer Ansicht nach, die der Giese'schen Erklärung sehr ähnlich ist, erklärt sich aber diese Art der Electricitätsleitung leicht ganz analog der der Electrolyten. In der Flamme sind, wie wir sagten, fortwährend dissociirte, also ungesättigte positive und negative Atome vorhanden, natürlich gleich viel von beiden, wenn keine äusseren electrischen Kräfte wirken. Bringt man nun aber in die Nähe oder Berührung der Flamme einen positiv geladenen Körper, so werden die negativen Atome sich zu demselben hinbegeben, ihn mit einer negativen Schicht bedecken und so scheinbar entladen. Möglicherweise ist dieser Vorgang von einer chemischen Bindung dieser Ionen an der Körperoberfläche begleitet. Die Flamme wird nun positiv erscheinen, da sie positive Molecülbestandtheile im Ueberschuss enthält; diese müssen nun jeden zweiten neutralen Körper ebenso scheinbar positiv laden, wie der erste scheinbar entladen wurde, und im ganzen ist also der Schein erweckt, als sei positive

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 236 u. 519. 1882.

Electricität durch die Flamme vom ersten zum zweiten Körper „geleitet" worden. Es ist leicht einzusehen, dass durch diesen „Leitungsvorgang" die Zahl der vorhandenen ungesättigten Molecüle, die also freie Electricität enthalten, verringert worden ist, und dass in den oberen Theilen der Flamme und in den abziehenden Verbrennungsgasen, wie Giese es zeigte, deshalb die „Leitungsfähigkeit" unter die normale sinken muss. Nach Giese selbst beruht aber die Abnahme nur darauf, dass die Zahl der Zusammenstösse der Ionen im electrischen Felde zunehmen muss, sie selbst daher schneller verschwinden. Die eine wie die andere Deutung des Vorganges ist wesentlich basirt auf dem Vorhandensein ungesättigter Atome, von Ionen. Ist sie richtig, so zeigen die von Giese constatirten identischen electrischen Eigenschaften der Verbrennungsgase, dass auch in diesen noch ungesättigte Atome eine gewisse Zeit lang sich erhalten. Ich erlaube mir, hier anzuführen, dass ich vor mehreren Jahren mittelst einer Condensatormethode nach der supponirten Doppelschicht scheinbar von der Flamme entladener Körper suchte. Der erwartete Ausschlag des Electrometers trat auch in der That ein; ich musste aber aus äusseren Gründen die Versuche abbrechen, ehe ich das Resultat genügend verificirt hatte.

Bemerkenswerth ist ferner, dass auch die seitlich von der Flamme befindliche Luft leitet. Auch dieses beweist, wie Giese bemerkt, ein Hinausdiffundiren der Ionen aus der Flamme.

Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein wenigstens dissociirten Sauerstoffs in der Umgebung der Flamme gibt nach der Meinung Hrn. Wurster's[1]) dessen Tetramethylparaphenylendiamin-Papier, welches sich bei Gegenwart von einatomigem Sauerstoff (Antozon) bläut und viel empfindlicher ist als das Jodkaliumstärke-Papier. Dieses Wurster'sche Papier wird in der Bunsenflamme sofort intensiv blau; langsamer, aber auch sehr entschieden am seitlichen Rand der Flamme und in den Verbrennungsgasen. Ebenso verhält es sich bei Alkoholflammen.

1) Wurster, Chem. Ber. 19. p. 3195 u. 3208. 1886.

Jedenfalls ist dasselbe ein Beweis, dass ausser den theoretisch geforderten Verbrennungsproducten sehr stark oxydirend wirkende zeitweise noch vorhanden sind. Dazu kann freilich — aber muss nicht — „activer" einatomiger Sauerstoff gehören. Z. B. leistet der in einer Alkoholflamme gebildete Aldehyd dasselbe.

Die allerauffälligste der Flammeneigenschaften fehlt freilich den Verbrennungsgasen ganz: nämlich das Leuchten. Es wird das Leuchten als so charakteristisch für das Brennen der Gase angesehen, dass, wo ersteres fehlt, man auch letzteres für ausgeschlossen halten möchte. Und doch zeigt die Katalyse der Gase durch Platinnetz oder -schwamm, dass wenigstens eine theilweise nichtleuchtende Verbrennung eintreten kann, wenn man nur für eine genügende Wärmeableitung sorgt. Denn obgleich das Leuchten der Flammen sich in manchen Beziehungen nicht den Kirchhoff'schen Emissionsgesetzen unterordnet, hängt dasselbe doch, wie das aller Körper, von der Höhe der mittleren Temperatur ab, dass man aus dem Nichtleuchten der Verbrennungsgase nicht auf die vollständige Beendigung des chemischen Verbrennungsprocesses schliessen darf. Andererseits ist gerade wegen dieser Abweichungen [1]) vom Emissionsgesetz das Leuchten ein Beweis dafür, dass in der Flamme nicht normale, d. h. nicht der Temperatur entsprechende Molecülbewegungen vorkommen. Der Dampfstrahl scheint mir dasselbe für die Verbrennungsgase nachzuweisen.

Durch diese Theorie wird es auch einigermassen verständlich, warum der Einfluss der Verbrennungsgase auf den Dampfstrahl mit der Temperatur der Flamme zu steigen scheint. Je höher die letztere liegt, desto mehr Dissociationen treten auf, und desto höhere Geschwindigkeiten und desto längere Wege werden bei den Ionen vorwiegen. Die Wahrscheinlichkeit, solche noch in den Verbrennungsgasen zu treffen, steigt also aus doppeltem Grunde.

Es wird ferner durch diese Annahme erklärt, warum filtrirte Flammengase nicht mehr nebelbildend wirken. Bei

1) Werner Siemens, Abh. d. Acad. d. Wiss. zu Berlin 1882. p. 557.

der Filtration werden dieselben in engste Berührung mit kalten Körperflächen gebracht. Welcher Natur die letzteren auch seien, die Ionen als Träger freier Electricität, resp. ungesättigter chemischer Bindungskräfte müssen an ihnen haften bleiben. Oder man kann den Vorgang auch so auffassen. Ein abgekühltes, theilweise noch dissociirtes Gas ist in einem „unterkühlten" Zustand befindlich, der durch die Gegenwart von Körperflächen ausgelöst wird. Eine wichtige Ergänzung dieser Hypothese würde der Nachweis sein, dass filtrirte Flammengase nicht mehr Electricität leiten und ihre eventuelle Ladung an das Filter abgeben.

Ich verhehle mir nicht, dass noch viel Einzelnes unerklärt bleibt, z. B. warum eine reine Alkoholflamme so ganz unwirksam gegen den Dampfstrahl zu sein scheint. Uebrigens ist dieselbe im Nebelapparat noch nicht geprüft worden. Die auffallende Thatsache, dass, sobald der Flammensaum durch kleine Verunreinigungen gelb aufleuchtet, auch der Dampfstrahl „aufleuchtet", scheint wohl wieder dem eigentlichen „Staub", d. h. den kleinen festen Natrontheilchen, zugeschrieben werden zu müssen. Doch bin ich meinerseits zweifelhaft darüber.

Die Uebertragung der entwickelten Annahmen auf den Versuch mit der electrisirten Spitze, von welchem wir überhaupt ausgingen, ist leicht. Vieles von dem, was über die Flammen gesagt ist, gilt ja auch von der unter dem Einfluss der Spitze stehenden Luft. Auch sie ist zweifellos molecularen Erschütterungen und Zerlegungen ausgesetzt, auch sie leuchtet deshalb bei tieferen Temperaturen, als dem Emissionsgesetz entspricht, auch sie färbt Ozonpapiere, und auch sie vermittelt räumliche Uebertragung von Electricität. Von einer annähernd klaren mechanischen Vorstellung ist aber die Lehre vom Durchgang der Electricität durch Gase noch ebensoweit entfernt, wie die Theorie der Flamme. Noch viel weniger sind wir daher im Stande, die Vorgänge im Dampfstrahl im einzelnen zu verfolgen.

Die Erklärung der Nebelbildung durch feste Staubkerne hat den Vorzug, klare Vorstellungen zu ermöglichen, da sie mit der Capillaritätstheorie in Zusammenhang gebracht wer-

den kann.[1]) Die nebelbildende Wirkung glühender Körper wird daher am einfachsten durch die Annahme fester abgeschleuderter Partikelchen erklärt, und so haben wir auch die betreffenden Versuche mit dem Dampfstrahl dargestellt. Das Hängenbleiben dieser Kerne am Filter, die bekannte Zerstäubung glühender Körper (z. B. der Electroden in Geissler'schen Röhren, der Kohlenfäden in Glühlampen) und andere Erfahrungen sprechen für ihre feste Natur. Aber zu verschweigen ist nicht, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen scheint, dass auch hier Dissociationen, also Ionen, ins Spiel kommen. Wenigstens bemerkte ich, dass das Wurster'sche Papier in der Nähe eines glühenden Platindrahtes gebläut wird, also activen Sauerstoff anzeigt.[2])

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass der Dampfstrahl nach unserer Theorie ein Mittel geben müsste, die beiden Formen des activen Sauerstoffs: die vorübergehende einatomige (Antozon) und die dauernde dreiatomige (Ozon) zu trennen. Auf Ozon, sahen wir, reagirt nach Kiessling der Nebel und meinen Versuchen der Strahl nicht. Dagegen behauptet es Mascart. Der Widerspruch löst sich möglicherweise dahin, dass Mascart sein durch Inductionsfunken erzeugtes Ozon nicht filtrirte und nicht lange genug sich selbst überliess, daher noch einatomigen O in sein Nebelgefäss aufnahm. Eine Untersuchung des Dampfstrahls auf Wasserstoffsuperoxyd ist noch auszuführen.

Wie vieles auch noch unsicher bleibt, so hoffe ich durch das Vorige wenigstens so viel gezeigt zu haben, dass das Verhalten des Dampfstrahls durch 2 Factoren: Staub und chemische Gleichgewichtsstörungen in der umgebenden Atmosphäre wesentlich beeinflusst wird. Die beschriebenen Thatsachen gewinnen ungemein an Interesse durch den Umstand, dass jene zwei Factoren identisch zu sein scheinen mit den Bedingungen der Electrisirung der Luft. Es stellt sich mit immer grösserer Sicherheit heraus, dass Gase, die in statischem chemischen Gleichgewicht befindlich sind, nicht statisch electrisirt werden können. Denn es ist

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**. p. 522. 1886.
2) Siehe auch Gorup-Besanez, Chemie. **1**. p. 655. 1876.

jetzt nachgewiesen, dass bei allen scheinbar dafür sprechenden Versuchen entweder der Staub nicht ausgeschlossen worden ist (resp. sogar erzeugt wurde, wie z. B. durch den glühenden Draht), oder die Uebertragung der Electricität von electrolytisch-chemischen Erscheinungen begleitet war, wie in der Flamme.

Während obige Arbeit annähernd druckfertig vorlag, sind von electrischer Seite zwei interessante Aufsätze erschienen, die hier Berührtes behandeln: nämlich „über die Electrisirung der Gase durch glühende Körper" von Elster und Geitel[1]), zweitens „über Luftelectricität" von Nahrwold.[2]) In manchem könnte ich mich nun auf diese beziehen. Besonders Hr. Nahrwold hat ganz correspondirende Versuche gemacht und gelangt genau zu denselben Schlüssen. Es kann aber nur zur Kräftigung der letzteren dienen, wenn zwei so gänzlich verschiedene Reactionen, wie es Electrisirung und Nebelbildung sind, in gleichen Versuchen gleichen Erfolg geben.

Berlin, Juni 1887.

II. *Ueber den electrischen Rückstand und die Influenz in dielectrischen Körpern; von A. Wüllner.*[3])

1.

In seiner classischen Abhandlung über den electrischen Rückstand[4]) hat R. Kohlrausch wohl zuerst die Ansicht vertreten, dass die Rückstandsbildung in den electrischen Ladungsapparaten mit festen Zwischenmitteln der mit der Zeit wachsenden Influenz im Isolator zuzuschreiben sei, eine

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **31.** p. 109. 1887.
2) Nahrwold, Wied. Ann. **31.** p. 448. 1887.
3) Auszüglich vorgetragen in der Sitzung des electrotechnischen Vereins zu Berlin am 26. April 1887.
4) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. **91.** p. 56. 1854.

Anschauung, welche später Hr. Clausius mathematisch weiter durchgeführt hat.[1])

Kohlrausch hatte als besondere Stütze seiner Ansicht angeführt, dass bei der Annahme, die Rückstandsbildung beruhe auf einem Eindringen der Electricität in das Zwischenmittel, der nach der Entladung im ersten Augenblick sich zeigende Rückstand dem Vorzeichen nach der ursprünglichen Ladung entgegengesetzt sein müsse, während erfahrungsgemäss der Rückstand sofort gleiches Vorzeichen habe, und der Differenz zwischen der ursprünglichen und der im Augenblicke der Entladung disponibeln Ladung um so näher gleich sei, je kürzer die Zeit zwischen der Entladung und der Untersuchung des Rückstandes sei, je weniger Verlust somit die rückständige Ladung erfahren habe.

In einer Untersuchung über den electrischen Rückstand, in welcher ich Condensatoren mit abnehmbaren Belegungen verwandte, habe ich dann gezeigt[2]), dass nach der Entladung eines Condensators mit festem Zwischenmittel der Rückstand in der Regel das gleiche Vorzeichen mit der ursprünglichen Ladung besass, dass unter Umständen auch ein entgegengesetztes Vorzeichen auftrat, dass dann aber auch mit wachsender Zeit das Vorzeichen des Rückstandes das entgegengesetzte blieb. Es zeigte sich also nach Umständen auch ein Eindringen der Electricität in den Isolator, dann aber nicht das zur Erklärung des wieder auftretenden Rückstandes erforderliche Wiederhervortreten der Electricität, sodass, wie schon Hr. Clausius bemerkte, die in den Isolator eingedrungene Electricität einfach als Verlust der Ladung anzusehen ist.

In meiner Untersuchung über die Influenz in Nichtleitern[3]) zeigte ich dann, dass in der That die Influenz in den Nichtleitern mit der Zeit stetig wächst, wie es zur Rückstandsbildung erforderlich ist.

---

1) Clausius, Abhandlungen zur mechanischen Wärmetheorie. 2. p. 135 ff. Pogg. Ann. **139**. p. 276. 1870.

2) A. Wüllner, Pogg. Ann. **153**. p. 22. 1874.

3) A. Wüllner, Münch. Ber. 1877. p. 1; Wied. Ann. **1**. p. 247. 1877.

Aus dieser Untersuchung zog später Hr. Giese[1]) den Schluss, dass die Auffassung von Kohlrausch zum Verständniss der Rückstandsbildung nicht ausreichend sei. Ich war zu dem Resultate gelangt, dass das Dielectricum in Bezug auf die mit der Zeit wachsende Influenz sich wie ein schlechter Leiter verhalte, dass deshalb die Werthe der auf der geladenen Collectorplatte eines Ansammlungsapparates mit festem Zwischenmittel vorhandenen Potentialfunction mit wachsender Zeit sich durch eine Gleichung von der Form:

$$\varepsilon - a = (\varepsilon - a_0)\, b^{-t}$$

darstellen lasse, worin a_0 die Influenz zur Zeit $t = 0$ misst, so zwar, dass:

$$\frac{1}{1 - a_0} = D$$

die Dielectricitätsconstante der Zwischenschicht ist, worin ferner ε den Grenzwerth angibt, bis zu welcher die Influenz mit wachsender Zeit t anwachsen kann, und b eine für die verschiedenen Dielectrica verschiedenen Constante ist, welche ein Maass für die Leitungsfähigkeit des Dielectricums liefert.

Hr. Giese machte darauf aufmerksam, dass aus Kohlrausch's Versuchen folge, was seine eigenen sorgfältigen Messungen vollauf bestätigten, dass die Abnahme der disponibeln Ladung oder der Potentialfunction einer geladenen Flasche in der ersten Zeit eine viel raschere sei, als sie nach einer solchen Gleichung sein müsse.

Ich habe schon in meiner Abhandlung über die Influenz in festen Nichtleitern darauf hingewiesen, dass jene Gleichung den Gang der Influenz nur etwa von der dritten Minute ab hinreichend darstelle, dass für die ersten Minuten (innerhalb der ersten Minute liess sich mit dem Sinuselectrometer im allgemeinen nicht beobachten) die beobachteten Werthe der Potentialfunction stets grösser waren, als die nach jener Gleichung berechneten. Ich nahm damals an, dass das Folge der Versuchsanordnung sei, dass in der ersten Zeit von den die Collectorplatte des Apparates tragenden Glasstäbchen etwas Electricität auf die Collectorplatte zurück-

1) Giesse, Wied. Ann. **9.** p. 161. 1880.

kehre, welche bei der immerhin ziemlich kräftigen Ladung auf die Glasstäbchen gegangen sei. In dem im vorigen Jahre erschienenen 4. Bde. der vierten Auflage meiner Experimentalphysik (§ 50) habe ich indess nach Verwerthung meiner älteren Beobachtungen [1]) über die Influenz in nichtleitenden Flüssigkeiten zur Berechnung der Abhängigkeit der Influenz von der Zeit darauf hingewiesen, dass diese Erklärung doch wohl nicht richtig sei, dass der eigenthümliche bei allen nichtleitenden Substanzen, mit Ausnahme etwa des Paraffins gefundene eigenthümliche Gang der Potentialfunction vielmehr wohl darin seinen Grund haben müsse, dass die Influenz anfänglich sehr viel rascher wachse, dass neben der später den Gang derselben bedingenden Leitung im Dielectricum anfänglich noch eine eigentliche dielectrische Nachwirkung auftrete. Ich zeigte, dass für Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Ebonit der Gang der Influenz von der ersten Beobachtung ab sich darstellen lasse durch eine Gleichung von der Form:

$$\varepsilon - a = Ab^{-t} + Bd^{-t},$$

worin d das Maass für die raschere Zunahme der Influenz in der ersten Zeit so gross ist, dass bei dem im allgemeinen nicht sehr grossen Werth von B dieses Glied schon nach wenigen Minuten unmerklich ist. Nur bei dem Steinöl war dieses Glied für die ganze, 56 Minuten dauernde Beobachtungsreihe von erheblichem Einfluss. Ich habe dann an derselben Stelle im § 63 gezeigt, dass der aus meinen Beobachtungen an Ebonit und Steinöl sich ergebende Gang der Potentialfunction infolge der mit der Zeit wachsenden Influenz ein ganz ähnlicher sei, wie der von Kohlrausch an seiner einen Flasche beobachtete Gang der disponibeln Ladung.

2.

Wenn es hiernach für mich auch nicht mehr zweifelhaft erschien, dass die Rückstandsbildung in der That lediglich der mit der Zeit wachsenden Influenz im Dielectricum des Ladungsapparates zuzuschreiben ist, so schien es mir doch hinreichend interessant, den Gang der Influenz gerade in der

1) A. Wüllner Münch. Ber. 1875. p. 147.

ersten Zeit zu verfolgen, und so gleichzeitig einen directen Beweis dafür zu erhalten, dass der schon damals beobachtete Gang von der ersten Minute ab nicht der früher von mir vermutheten Fehlerquelle zuzuschreiben sei. Es ist dazu erforderlich, den Gang der Potentialfunction eines Ladungsapparates von dem Momente der Ladung ab zu verfolgen, also auch die Potentialfunction zur Zeit Null zu messen, und dieselbe für jeden Moment mit derjenigen Potentialfunction zu vergleichen, welche bei der gleichen Ladung vorhanden ist, wenn sich zwischen den leitenden Flächen des Ladungsapparates kein Dielectricum befindet.

Ich habe deshalb die Versuche über den Gang der Influenz in dielectrischen Körpern wieder aufgenommen; die Methode der Untersuchung konnte wesentlich die früher benutzte sein, sie musste nur soweit geändert werden, dass der Ladungsapparat in einem gegebenen Augenblicke auf einen von dem Electrometer angegebenen Werth der Potentialfunction geladen werden konnte. Es wurde deshalb als Electricitätsquelle eine Anzahl constanter Elemente angewandt und als Electrometer nicht wie früher das Sinus- oder Torsionselectrometer, sondern ein Thomson'sches in der demselben von Hrn. Kirchhoff gegebenen vereinfachten Form.

Indem ich auf die in meiner vorhin erwähnten Abhandlung gegebene Beschreibung [1]) der Beobachtungsmethode hinweise, bemerke ich nur, das die kreisförmige Collectorplatte meines Ladungsapparates von 12 cm Durchmesser von drei feinen, 25 cm langen gefirnissten Glasstäbchen getragen an einem Galgen hing und mit einer über Rollen führenden Schnur auf und nieder gelassen werden konnte. Die Schnur, welche die Collectorplatte trug, konnte in einen verstellbaren Haken eingehängt werden, sodass man die Collectorplatte in innerhalb gewisser Grenzen beliebiger Entfernung von der Condensatorplatte des Apparates halten konnte. Der Abstand der Condensatorplatte von der Collectorplatte wurde durch

1) Man sehe auch A. Wüllner, Experimentalphysik. 4. (IV. Aufl.) § 50.

ein Mikroskop mit Ocularmikrometer gemessen, das ein für alle mal so eingestellt war, dass 25 Theilstriche des Mikrometers 1 mm bedeuteten. Ein zweiter an dem Galgen befestigter Haken gestattete, die Collectorplatte in einem Abstande von 12 cm von der Condensatorplatte aufzuhängen, welche Entfernung ausreicht, dass die Capacität der Collectorplatte durch die Condensatorplatte und die auf ihr liegenden dielectrischen Platten nicht mehr beeinflusst wird.

Von einem auf die Mitte der Collectorplatte vertical aufgesetzten dünnen Messingstift führte ein feiner Platindraht zu einem Quecksilbernäpfchen, welches von einem 10 cm hohen Schellacksäulchen getragen wurde, das auf dem Boden eines umgekehrten Becherglases stand. Auf demselben Boden befanden sich noch drei weitere Schellacksäulchen gleicher Höhe, von denen zwei noch Quecksilbernäpfchen trugen. Die 3 Quecksilbernäpfchen tragenden Säulchen standen in den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes; das eine dieser Quecksilbernäpfchen war durch einen sehr feinen Platindraht mit dem einen Quadrantenpaare des Electrometers verbunden, das dritte mit dem Pole einer Batterie Grove'scher Elemente. Die Batterie bestand je nach Umständen aus 1 bis 4 Elementen. Das vierte Schellacksäulchen stand auf dem Halbirungspunkte der Dreiecksseite, welche das mit der Collectorplatte und das mit der Batterie in Verbindung stehende Quecksilbernäpfchen verband; es bildete den einen Stützpunkt einer ⊤förmigen Wippe, deren zweiter Stützpunkt in dem mit dem Quadrantenpaare des Electrometers verbundenen Quecksilbernäpfchen lag. Durch Umlegen der Wippe konnte entweder die Batterie mit dem Electrometer oder die Collectorplatte mit dem Electrometer verbunden werden. Bei dem Passiren der mittleren Lage stellte dann die Wippe für einen Augenblick die Verbindung zwischen Batterie, Collectorplatte und Electrometer her, indem die Quecksilbermengen in dem mit der Batterie und in dem mit der Collectorplatte in Verbindung stehenden Quecksilbernäpfchen so abgeglichen waren, dass das letztere Quecksilber eben berührt wurde, ehe der Draht das erstere verliess. Man konnte die Wippe auch in dieser mittleren Lage feststellen,

sodass Batterie, Collectorplatte und Electrometer dauernd in Verbindung standen.

Der Stand des Electrometers wurde mit Fernrohr und Scala beobachtet, welch letztere 2 m vom Spiegel des Electrometers entfernt war.

Die Leydener Flasche des Electrometers hielt ihre Ladung vortrefflich, sodass man 5 bis 6 Wochen mit derselben Ladung beobachten konnte; im Laufe eines Tages war die Abnahme der Ladung nicht merklich.

3.

Die zumeist angewandte Versuchsmethode war folgende. Zunächst wurde ein für alle mal die Capacität der Collectorplatte, wenn sie 12 cm von der Condensatorplatte entfernt war, in Bezug auf das Electrometer und die Leitung von der Platte zum Electrometer bestimmt. Zu dem Zwecke wurde der den feinen zum Quecksilbernäpfchen führenden Draht tragende Messingstift von der Collectorplatte gelöst und isolirt neben derselben aufgehängt. Dann wurde das Electrometer mit der Leitung geladen, indem man die Wippe in der mittleren Stellung hielt, bis die Lemniscate des Electrometers zur Ruhe kam. Während der Stand des Electrometers beobachtet wurde, isolirte man dasselbe von der Batterie und legte den Messingstift, welcher den dünnen Platindraht trug, sorgfältig isolirt auf die Collectorplatte. Man beobachtete zugleich den Rückgang der Lemniscate, welche, da derselbe nur sehr gering war, einfach in die neue Ruhelage ohne merkliche Schwingungen zurückging.

Setzt man die Capacität des Electrometers und der bei allen Beobachtungen ganz unveränderten Leitung zur Collectorplatte gleich Eins, so ergab sich aus einer grossen Zahl vortrefflich übereinstimmender Versuche die Capacität der Platte:

$$P = 0{,}0772.$$

Zu den Messungen wurde der Abstand der Collectorplatte von der Condensatorplatte stets so gewählt, dass nach dem Zwischenbringen der dielectrischen Platte der Abstand der Collectorplatte von dieser 0,2 mm betrug, nur in einzelnen

später zu erwähnenden Fällen wurde ein anderer Abstand gewählt. Die Capacität der Collectorplatte in dieser Lage wurde dadurch bestimmt, dass dieselbe durch einfaches Umlegen der Wippe oder durch dauernde Stellung derselben in der mittleren Lage auf den gleichen Werth der Potentialfunction gebracht wurde, den das Electrometer schon vorher erhalten hatte, und dann nach Isolirung von der Batterie aufgezogen wurde.

Da bei dem Aufziehen der Collectorplatte die Ablenkung der Lemniscate des Electrometers erheblich zunimmt, so geräth dieselbe in Schwingungen; die neue Gleichgewichtslage aus der bekannten Dämpfung zu berechnen, ist wegen des Electricitätsverlustes der frei schwebenden Platte etwas umständlich; ich habe es deshalb vorgezogen, die Beobachtung so zu führen, dass ich abwartete, bis die Nadel nach den Schwingungen in Ruhe kam, und dann die Abnahme der Potentialfunction infolge der Zerstreuung direct bestimmte. Es wurde zu dem Zwecke der Stand des Electrometers gewöhnlich 4 Minuten lang verfolgt.

Ist A die in dieser Weise bestimmte Ablenkung der Lemniscate in dem Momente, in welchem die Collectorplatte aufgezogen ist, und war u_0 die Ablenkung als die Platte im Abstande d über der Condensatorplatte schwebte, so ergibt sich die Capacität C der Platte in dieser Lage aus der Gleichung:

$$(1 + C)\,u_0 = (1 + P)\,A = 1{,}0772\,A.$$

Zur Bestimmung der in dem Dielectricum in einer möglichst kleinen Zeit bewirkten Influenz, entsprechend der Influenz zur Zeit Null, wurde darauf die zu untersuchende Platte auf die Condensatorplatte gelegt und zunächst auf ihren electrischen Zustand untersucht. Zu dem Zwecke wurde das Electrometer mit der Collectorplatte leitend verbunden, die Collectorplatte über die dielectrische Platte hinabgelassen, kurze Zeit zur Erde abgeleitet und nach der Isolirung wieder aufgezogen. War das Dielectricum electrisch, so gab das Electrometer die Influenzelectricität erster Art an. Wenn auf diese Weise constatirt war, dass die dielectrische Platte nicht oder wenigstens nicht merklich electrisch war, so wurde

das Electrometer geladen und darauf durch ein rasches Umwerfen der Wippe die Collectorplatte auf die gleiche Potentialfunction gebracht. Sofort wurde die Platte aufgezogen und der dadurch bedingte Stand des Electrometers bestimmt. Ist C_0 die Capacität der über dem Dielectricum schwebenden Platte, so ergibt sich C_0 aus der beobachteten Ablenkung A_1 nach Aufziehen der Platte und der Ablenkung u_0 nach der Gleichung:

$$(1 + C_0)\, u_0 = 1{,}0772 \,.\, A_1 \,.$$

Ist a_0 das Maass der Influenz im Dielectricum, sodass:

$$\frac{1}{1 - a_0} = D$$

die Dielectricitätsconstante desselben ist, ist ferner d der Abstand der Collectorplatte von der Condensatorplatte und δ die Dicke des Dielectricums, so ist:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - a_0 \frac{\delta}{d},$$

somit wird:

$$a_0 = \frac{d}{\delta}\left(1 - \frac{C}{C_0}\right).$$

Die so bestimmte Capacität der Platte entspricht einer einen kleinen Bruchtheil einer Secunde dauernden Influenz; die Dauer ist jene Zeit, während welcher bei dem Umwerfen der Wippe das Quecksilber des mit dem Pole der Batterie und des mit der Collectorplatte verbundenen Näpfchens in leitender Verbindung war.

Nach Beendigung dieser Messung wurde zunächst wieder untersucht, ob das Dielectricum sich electrisch zeigte. War das nicht der Fall, so wurde jetzt der Gang der Influenz verfolgt. Zu dem Zwecke wurde die Collectorplatte in ihre Stellung nahe dem Dielectricum hinabgelassen, das Electrometer mit dem Batteriepol verbunden und, nachdem die Lemniscate vollständig zur Ruhe gekommen war, in einem gegebenen Momente die Wippe rasch umgelegt, also Collectorplatte und Electrometer von der Batterie getrennt. Die der Collectorplatte damit gegebene Ladung war genau die ihr bei dem vorherigen Versuche gegebene, sie entspricht der vorher bestimmten Capacität C_0. Die Zunahme der Influenz in dem Dielectricum muss sich somit durch Abnahme der

Potentialfunction zu erkennen geben. In der That begann die Lemniscate des Electrometers sofort zurückzugehen; es wurde der Stand derselben anfangs von 20 zu 20 Secunden später in grösseren Zwischenräumen notirt. In einigen Fällen, besonders bei Untersuchung von Gläsern, war in der ersten Zeit die Zunahme der Influenz eine so rasche, dass die Lemniscate des Electrometers trotz der grossen Dämpfung in Schwingung gerieth; da die Schwingungsdauer der Nadel 18 Secunden betrug, war infolgedessen der in der 20. Secunde beobachtete Rückgang zu gross, es kamen Fälle vor, wo in dem zweiten Intervall von 20 Secunden die Ablenkung des Electrometers wieder etwas zunahm oder wenigstens nicht abnahm, und dass erst von da ab die Abnahme der Ablenkung eine stetige wurde.

Nehmen wir zunächst an, dass während der Dauer des Versuches gar kein Verlust an Electricität stattfinde, ist dann die zur Zeit t beobachtete Ablenkung des Electrometers gleich u, und A_1 die bei dem vorigen Versuche gemessene Ablenkung, wenn die Platte aufgezogen war, welche auch jetzt dieselbe sein muss, da die ursprüngliche Ladung der Collectorplatte die gleiche ist, so ergibt sich die Capacität C_t der Collectorplatte zur Zeit t aus der Gleichung:

$$(1 + C_t)\,u = 1{,}0772 \,.\, A_1 .$$

Ist a das Maass der während der Zeit t bewirkten Influenz, so ist:

$$\frac{C}{C_t} = 1 - a\,\frac{\delta}{d}$$

$$\text{oder:}\quad a = \frac{\delta}{d}\left(1 - \frac{C}{C_t}\right).$$

Die hier zunächst gemachte Voraussetzung, dass während der Versuchsdauer kein Verlust an Electricität stattfindet, trifft im allgemeinen nicht zu. Um den stattgefundenen Verlust zu bestimmen, wurde am Schlusse des Versuches die Collectorplatte wieder aufgezogen und die Ablenkung A_2 des Electrometers beobachtet, welche somit auch unmittelbar die Capacität der Collectorplatte infolge der bis dahin dauernden Influenz im Dielectricum mit der unmittelbar vor dem Aufziehen der Platte abgelesenen Ablenkung des Electrometers lieferte. War A_2 von A_1 verschieden, was meistens

der Fall war, so wurde die der Zeit t entsprechende Ladung unter der Voraussetzung berechnet, dass der Verlust in gleichen Zeiten der ursprünglichen Ladung proportional war, das heisst, es wurde angenommen, dass die Ladungen einer geometrischen Reihe angehören, deren Quotient, die Minute als Zeiteinheit angenommen, wenn der Versuch T Minuten gedauert hatte, die T. Wurzel aus A_2/A_1 ist. Da der Verlust überhaupt in der Regel nur klein war, so kann durch die immerhin vorhandene Unsicherheit dieser Correction der Gang der Influenz nicht merklich beeinflusst werden.

4.

Da wegen der Bewegung der Lemniscate der Gang der Influenz in den ersten Secunden nach der Ladung nicht verfolgt werden konnte, habe ich versucht, wie ich es auch schon früher gethan hatte, durch directe Capacitätsbestimmung der Collectorplatte die Zunahme der Influenz in den ersten Secunden zu bestimmen. Es wurde zunächst die Capacität der Collectorplatte für die Zeit 0, das heisst, wenn die Wippe rasch umgeworfen wurde, in der vorhin beschriebenen Weise bestimmt. Darauf wurde die über dem Dielectricum schwebende Platte und das Electrometer, indem die Wippe in die mittlere Stellung gebracht wurde, während 5″, 10″... mit der Batterie verbunden, mit dem Schlage der 5., 10.... Secunde die Wippe umgelegt, die Collectorplatte aufgezogen und die Ablenkung der Lemniscate des Electrometers bestimmt. Man erhält so direct die Capacitäten nach 5″, 10″...

Das Verfahren kann indess nicht so genaue Resultate geben als das andere. Man kann nämlich nur wenige Versuche hintereinander machen, ohne dass die Platte dauernd merklich influenzirt wird, sodass sie sich nach Beendigung des Versuches bei der Empfindlichkeit des Electrometers merklich electrisch zeigt. Auch Durchziehen der Platten durch die Flamme nimmt den electrischen Zustand nicht fort. Sollen die Versuche aber vergleichbar sein, so müssen sie rasch nacheinander gemacht werden, denn zu verschiedenen Zeiten findet man bei gleicher Dauer der Influenzwirkung erheblich verschiedene Werthe, wie sich das schon aus meinen früheren

Beobachtungen und denen anderer ergibt. Die nachher mitgetheilten Beobachtungsreihen zeigen, wie verschiedene Werthe von a_0 bezw. der Dielectricitätsconstanten man findet. Das Verfahren ist aber immerhin geeignet, um zu zeigen, mit welcher Geschwindigkeit gerade in den ersten Secunden die Influenz vorzugsweise bei den Gläsern zunimmt.

5. Beobachtung des Ganges der Potentialfunction in einigen Leydener Flaschen.

Um den Gang der Influenz in den Dielectricis mit dem der disponiblen Ladung, also mit dem Gange der Potentialfunction der Leydner Flaschen zu vergleichen, habe ich diesen Gang für eine Anzahl von Flaschen bestimmt. An Stelle der Condensatorplatte meines Apparates wurde die innere Belegung der Leydener Flasche mit dem betreffenden, sonst den zur Collectorplatte führenden Draht aufnehmenden Quecksilbernäpfchen verbunden. Nachdem das Electrometer geladen war, wurde die Wippe schnell umgelegt, sodass die Flasche in einem sehr kleinen Bruchtheil einer Secunde geladen wurde, und nun der Rückgang der Nadel beobachtet.

Für alle untersuchten Flaschen ergab sich die Capacität gegenüber derjenigen des Electrometers unmessbar gross, sodass die Ablenkung des Electrometers direct die Potentialfunction mass.

Neben der Rückstandsbildung kann auch ein etwaiger Ladungsverlust eine Veränderung der Potentialfunction bewirken; bei diesen schwachen Ladungen, durch 4 Grove'sche Elemente, kann der Verlust aber nur ein geringer sein. Es ergibt sich das auch daraus, dass der Gang der Potentialfunction zu verschiedenen Zeiten merklich derselbe war. Eine nennenswerthe Beeinflussung des Ganges der Potentialfunction besonders in den ersten Minuten, wird keinenfalls dadurch eintreten, dieser Einfluss würde im übrigen der sein, dass die Abname der Potentialfunction eine etwas raschere wäre, als sie ohne diesen Verlust sein würde.

Nachstehende Tab. I gibt den Gang der Potentialfunction in einer Flasche aus einer Batterie von Rühmkorff, wie sie derselbe seinen grossen Inductionsapparaten beifügte,

von etwa 0,299 qm Belegung. Die Beobachtungsreihen sind am 3. Januar und 10. Februar 1887 erhalten. Die Potentialfunction zur Zeit 0, gemessen durch die Ablenkung des Electrometers vor Umlegen der Wippe, ist gleich 1 gesetzt. Neben den beobachteten Werthen sind die nach den unten angegebenen Gleichungen berechneten Werthe angeführt.

Tabelle I.

Grosse Flasche von Rühmkorff.

Zeit		Potentialfunction beob.	ber.	Potentialfunction beob.	ber.
0′	0″	1	1	1	1
—	20	0,6703	0,7079	0,7116	0,7305
—	40	0,6413	0,6329	0,6597	0,6597
1	—	0,5856	0,5856	0,6154	0,6152
—	20	0,5399	0,5474	0,5705	0,5786
—	40	0,5109	0,5161	0,5449	0,5470
2	—	0,4819	0,4863	0,5192	0,5196
3	—	0,4167	0,4189	0,4551	0,4556
4	—	0,3732	0,3718	0,4103	0,4097
5	—	0,3370	0,3364	0,3750	0,3764
6	—	0,3007	0,3082	0,3462	0,3460
7	—	0,2790	0,2844	0,3173	0,3217
8	—	0,2609	0,2637	0,2981	0,3002
10	—	0,2261	0,2283	0,2596	0,2631
12	—	0,1993	0,1984	0,2308	0,2313
14	—	—	—	0,2051	0,2036
16	—	0,1558	0,1503	0,1795	0,1794

Die Gleichungen, nach welchen die als berechnet angegebenen Werthe erhalten wurden, sind folgende; für die erste Reihe:

$$V = 0{,}4550 \,.\, 1{,}072^{-t} + 0{,}2874 \,.\, 1{,}820^{-t} + 0{,}2586 \,.\, 860^{-t};$$

für die zweite Reihe:

$$V = 0{,}4941 \,.\, 1{,}065^{-t} + 0{,}2711 \,.\, 1{,}793^{-t} + 0{,}2348 \,.\, 1000^{-t}.$$

Die grösste Abweichung zwischen dem beobachteten und berechneten Werthe befindet sich beide mal für die Zeit 0′ 20″, der beobachtete Werth ist zu klein, die Ablenkung des Electrometers wurde beobachtet 92,5 mm, die Rechnung ergibt 97,7, entsprechend der vorhin gemachten Bemerkung, dass bei dem starken Rückgang in den ersten Secunden die Lemnistate des Electrometers in Schwingungen gerieth, also über die Gleichgewichtslage hinausging. Im übrigen entsprechen die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rech-

nung im Maximum einer Ablenkungsdifferenz von 1 mm bei der Beobachtung der sechsten Minute der ersten Reihe, ein Unterschied, welcher durch eine augenblickliche kleine Erschütterung des Electrometers allein erklärt wird. Derartige Erschütterungen sind leider in meinem Laboratorium durch vorüberfahrende Wagen schon möglich.

Nachfolgende Tabelle II. enthält den Gang der Potentialfunction für zwei kleinere Flaschen von Rühmkorff aus einer Cascadenbatterie, wie sie derselbe ebenfalls seinen grossen Inductionsapparaten beifügte. Unter II_1 und II_2 sind 2 Beobachtungsreihen mit der als II bezeichneten Flasche mitgetheilt, deren eine am 3. Januar die andere am 17. Februar 1887 durchgeführt ist.

Die Gleichungen, nach welchen die Werthe berechnet wurden, sind für die Flasche I:

$$V = 0{,}8070 \,.\, 1{,}011^{-t} + 0{,}1166 \,.\, 1{,}626^{-t} + 0{,}0764 \,.\, 1000^{-t},$$

für die Flasche II:

$$V = 0{,}7362 \,.\, 1{,}014^{-t} + 0{,}0915 \,.\, 1{,}340^{-t} + 0{,}1723 \,.\, 41{,}51^{-t}.$$

Tabelle II.

Kleine Flaschen von Rühmkorff.

Zeit		I Potentialfunction beob.	I Potentialfunction ber.	II_1 Potentialfunction beob.	II_1 Potentialfunction ber.	II_2 Potentialfunction beob.
0′	0″	1	1	1	1	1
—	20	0,9042	0,9108	0,8540	0,8655	—
—	40	0,8850	0,8862	0,8285	0,8191	0,8191
1	—	0,8690	0,8690	0,8102	0,7986	0,7972
—	20	0,8543	0,8565	0,7920	0,7870	0,7826
—	40	0,8467	0,8444	0,7810	0,7766	0,7754
2	—	0,8339	0,8339	0,7664	0,7673	0,7609
3	—	0,8115	0,8084	0,7445	0,7444	0,7391
4	—	0,7918	0,7897	0,7236	0,7250	0,7174
5	—	0,7796	0,7750	0,7080	0,7083	0,6986
6	—	0,7649	0,7628	0,6934	0,6934	0,6884
8	—	0,7457	0,7428	0,6679	0,6680	0,6478
10	—	0,7246	0,7255	0,6460	0,6461	0,6261
12	—	0,7039	0,7096	0,6241	0,6246	0,6087
16	—	0,6791	0,6794	0,5890	0,5910	0,5797
20	—	0,6537	0,6509	0,5584	0,5587	0,5580
24	—	0,6295	0,6234	0,5306	0,5278	0,5362

Die Gleichung für die Flasche II war aus der ersten Beobachtungsreihe abgeleitet; man sieht, auch die zweite

Reihe ist durch dieselbe Gleichung vortrefflich darstellbar nur die Beobachtungen bei 8′, 10′, 12′ weichen etwas mehr ab, als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler betragen, der Unterschied bedeutet z. B. bei 8′ eine Differenz in der Ablenkung von etwa 2,5 mm, die Beobachtung ergab 89,4 mm, die Rechnung führt zu einer Ablenkung des Electrometers von 92 mm. Indess ist an dieser Stelle im Beobachtungs, journal vermerkt, dass eine Störung des Ganges des Electrometers eingetreten zu sein scheine.

Nachfolgende Tabelle III. enthält 2 Beobachtungsreihen an einer Leydener Flasche, welche ich aus der früheren Werkstätte des Hrn. Prof. Carl in München erhalten habe; die beiden Reihen zeigen einen nur wenig verschiedenen Gang, sie liessen sich aber nicht durch eine und dieselbe Gleichung genau genug darstellen, da der Abfall der Potentialfunction in der zweiten Reihe in den ersten Minuten etwas rascher, später aber langsamer erfolgt, als in der ersten Reihe. Die Gleichungen sind für die erste Reihe:

$$V = 0{,}6285 \,.\, 1{,}027^{-t} + 0{,}2421 \,.\, 1{,}557^{-t} + 0{,}1294 \,.\, 1000^{-t},$$

für die zweite Reihe:

$$V = 0{,}5975 \,.\, 1{,}021^{-t} + 0{,}2400 \,.\, 1{,}515^{-t} + 0{,}1625 \,.\, 1000^{-t}.$$

Tabelle III.

Flasche von Carl.

Zeit		I Potentialfunction beob.	I Potentialfunction ber.	II Potentialfunction beob.	II Potentialfunction ber.
0′	0″	1	1	1	1
—	20	—	—	0,8121	0,8187
—	30	0,7890	0,8195	—	—
—	40	—	—	0,7752	0,7733
1	—	0,7676	0,7677	0,7450	0,7443
—	20	0,7413	0,7410	0,7114	0,7197
—	40	0,7156	0,7172	0,6933	0,6979
2	—	0,6942	0,6960	0,6745	0,6785
3	—	0,6483	0,6462	0,6262	0,6315
4	—	0,6086	0,6068	0,5973	0,5967
5	—	0,5810	0,5773	0,5738	0,5700
6	—	0,5535	0,5535	0,5517	0,5489
8	—	0,5156	0,5159	0,5168	0,5166
10	—	0,4801	0,4855	0,4933	0,4914
12	—	0,4526	0,4591	0,4698	0,4698
16	—	0,4067	0,4116	0,4295	0,4319
20	—	0,3713	0,3708	0,3959	0,3979
24	—	0,3364	0,3336	0,3690	0,3668

Die Beobachtungsreihen zeigen, dass bei allen untersuchten Flaschen die Abnahme der Potentialfunctionen in den ersten Secunden, entsprechend den früheren Beobachtungen weitaus am raschesten erfolgt, sodass, mit Ausnahme der Flasche II der Cascadenbatterie, das dritte diese rasche Abnahme charakterisirende Glied der Gleichungen nach der ersten Minute gleich Null wird; bei der Flasche II der Cascadenbatterie erstreckt sich der Einfluss des dritten Gliedes auf die zweite Minute.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei länger fortgesetzter Beobachtung auch das erste Glied noch in zwei oder mehrere zerlegt werden müsste, da die Gleichungen, selbst für die beiden Flaschen der Cascadenbatterie, in zu kurzer Zeit zu dem Potentialwerthe 0 führen, oder dass man der Gleichung ein constantes Glied beifügen müsste, welches den Grenzwerth ergäbe, dem sich der Potentialwerth nähert. Die Erfahrungen an guten Flaschen der Thomson'schen Electrometer machen wohl das letztere wahrscheinlich.

Die Beobachtungen zeigen weiter, dass die Abnahme der Potentialfunction in den verschiedenen Flaschen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit erfolgt; besonders interessant ist die grosse Verschiedenheit in dem Gange der Potentialfunction in den beiden Flaschen aus der Rühmkorff'schen Cascadenbatterie, welche im übrigen in Form und Grösse so genau gleich sind, dass man an dem gleichen Ursprunge der Flaschen nicht zweifeln kann.

6. Gang der Influenz in einigen Gläsern.

Ich lasse zunächst den Gang der Influenz in einer Anzahl Gläser folgen. Die erste Beobachtungsreihe theile ich in allen Einzelheiten mit, um ein Bild des Verlaufes der Versuche zu geben, im übrigen setze ich nur die im § 3 definirten Werthe von $1 - a$ her. Diese Werthe entsprechen genau den Potentialfunctionen der Leydener Flasche, denn wäre die Capacität des Condensators gegen die des Electrometers unmessbar gross, und wäre der Zwischenraum zwischen den Platten des Condensators ganz mit dem Dielectricum ausgefüllt, so würde infolge der Influenz auf das Dielectricum

e ohne Dielectricum vorhandene Potentialfunction in der
ollectorplatte im Verhältniss von $1 - a$ zu 1 vermindert.
er Quotient $(1 - a)/(1 - a_0)$ gibt also die Werthe der Po-
ntialfunction in der Collectorplatte, bezogen auf jene zur
eit Null bei vorhandenem Dielectricum als Einheit. Neben
n direct aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthen
$- a$ sind deshalb auch die Quotienten $(1 - a)/(1 - a_0)$ ange-
hrt, welche den Gang der Influenz ganz direct mit dem
ange der Rückstandsbildung vergleichen lassen.

Die in folgender Tabelle vollständig mitgetheilte Beob-
htungsreihe bezieht sich auf ein Stück einer Scheibe, welche
iher einer aus der Werkstätte des Prof. Carl in München
ı Jahre 1870 bezogenen Influenzmaschine von ausgezeich-
ter Wirkung angehört hatte. Das Glas war noch mit der
arken Firnissschicht bedeckt, welche man den rotirenden
heiben der Influenzmaschinen zu geben pflegt. .

Die Dicke des Glases ist $\delta = 2{,}92$ mm.

Der Abstand der Collectorplatte von der Condensator-
atte somit, da der Abstand derselben von dem Dielectricum
ets 0,2 mm war, $d = 3{,}12$.

Die Capacität der Collectorplatte in dieser Lage war
390 $= C$.

Als die Glasplatte zwischen die Platten des Condensa-
rs gelegt und nun durch Umwerfen der Wippe die Platte
t dem Electrometer eine solche Ladung erhalten hatte,
ss das Electrometer eine Ablenkung von 113,5 mm zeigte,
wirkte das sofortige Hochziehen der Collectorplatte eine
blenkung von 400,1 mm. Die Capacität C_0 ergibt sich des-
lb aus:

$$(1 + C_0)\, 113{,}5 = 1{,}0772 \,.\, 400{,}1; \quad C_0 = 2{,}797.$$

Es wurde nun, nachdem die Glasplatte auf ihren elec-
schen Zustand untersucht und unelectrisch befunden war,
d das mit der Batterie in Verbindung stehende Electro-
eter fest die Ablenkung 113,5 zeigte, durch Umwerfen der
ippe die Collectorplatte auf denselben Potentialwerth ge-
acht und über der Glasplatte hängen gelassen. Als die
ollectorplatte darauf mit dem Schlage der 24. Minute auf-
zogen wurde, gab die hochgezogene Platte eine Ablenkung

des Electrometers von 358,1 mm. Die Ladung hatte somit in 24 Minuten von 400,1 auf 358,1 abgenommen, oder der Logarithmus der Ladung war von 2,60214 auf 2,55393 herabgegangen. Für jede Minute hatte somit der Logarithmus um 0,00201 abgenommen. Zur Berechnung der Werthe von C_t ist deshalb anstatt des Werthes 400,1 jene Ablenkung eingesetzt, welche sich darnach für jede Zeit t innerhalb der 24 Minuten ergibt.

Hiernach ist nachfolgende Tabelle IV. wohl in allen ihren Einzelheiten verständlich. Spalte 1 enthält die Zeit, Spalte 2 unter A die zur Zeit t beobachtete Ablenkung des Electrometers, Spalte 3 die sich aus der in Spalte 2 aufgeführten und für die gleiche Zeit in der oben angegebenen Weise berechneten Ablenkungen, wenn die Platte zu dieser Zeit hochgezogen wäre, abgeleiteten Capacitäten C_t, die Spalte 4 die Quotienten (C/C_t), aus dem sich mit $(d/\delta = 3.12/2.92)$ die Werthe $1-a$ der folgenden Spalte ergeben.

Tabelle IV.

Glas von der Influenzmaschine.

Zeit		A	C_t	$\frac{C}{C_t}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$ beob.	$\frac{1-a}{1-a_0}$ ber.
0′	0″	113,5	2,797	0,3182	0,2720	1	1
—	20	93,5	3,602	0,2471	0,1955	0,7188	0,7405
—	40	91,5	3,695	0,2409	0,1889	0,6945	0,6847
1	—	88,0	3,874	0,2297	0,1771	0,6509	0,6544
—	20	86,0	3,979	0,2237	0,1706	0,6272	0,6324
—	40	85,0	4,029	0,2209	0,1675	0,6158	0,6156
2	—	84,0	4,080	0,2181	0,1645	0,6048	0,6031
3	—	81,5	4,209	0,2115	0,1575	0,5791	0,5784
4	—	80,0	4,280	0,2079	0,1536	0,5647	0,5646
5	—	79,0	4,319	0,2061	0,1517	0,5577	0,5577
6	—	78,0	4,361	0,2042	0,1497	0,5504	0,5518
8	—	76,0	4,447	0,2001	0,1453	0,5466	0,5423
10	—	75,0	4,464	0,1994	0,1447	0,5320	0,5336
12	—	73,5	4,519	0,1969	0,1419	0,5217	0,5252
16	—	71,0	4,599	0,1935	0,1383	0,5084	0,5087
20	—	68,5	4,687	0,1899	0,1344	0,4941	0,4928
24	—	67,0	4,791	0,1858	0,1298	0,4772	0,4774

Die berechneten Werthe wurden nach der Gleichung erhalten:

$$\frac{1-a}{1-a_0} = V = 0{,}5777 \,.\, 1{.}008^{-t} + 0{,}1921 \,.\, 2{,}379^{-t} + 0{,}2302 \,.\, 1000^{-t}.$$

Die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung, mit Ausnahme des Werthes für 0′ 20″ fallen ganz innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, für 0′ 20″ ist die beobachtete Ablenkung gegen die Berechnung um etwas mehr als 1 mm zu klein, der starke Rückgang in den ersten 20″ Secunden lässt es nicht auffallend erscheinen, dass das Electrometer etwas über die Gleichgewichtslage hinausgegangen ist.

Messungen der Capacität bei jedesmal die angegebene Zeit dauernder constanter Ladung (§ 4) ergaben am folgenden Tage:

Zeit	0″	—′ 20″	—′ 40″	1′ —″	2′ —″	5′ —″
$1-a$	0,2720	0,2019	0,1862	0,1791	0,1694	0,1600
$(1-a)/(1-a_0)$	1	0,7372	0,6798	0,6539	0,6185	0,5842

Etwa 14 Tage später erhielt ich nach derselben Methode folgende Werthe:

Zeit	0″	—′ 5″	—′ 10″	—′ 15″	—′ 20″
$1-a$	0,2281	0,2114	0,1915	0,1867	0,1774
$(1-a)/(1-a_0)$	1	0,9261	0,8431	0,8158	0,7778

Die ersteren Zahlen stimmen recht gut mit denen der vollständigen Reihe, die letzteren zeigen, dass auch innerhalb der ersten 20″ der Gang der Influenz dem in der vollständigen Reihe gefundenen entspricht.

Die Potentialfunction in der Collectorplatte nimmt hiernach infolge der Influenz auf das Glas in den ersten 20″ auf drei Viertel, in der ersten Minute auf zwei Drittel ihres Werthes ab, um dann bis zur 24. Minute noch bis etwa auf die Hälfte zu sinken.

Den gleichen Gang mit anfänglich noch rascherer Abnahme zeigt ein Spiegelglas, wie folgende Tabelle V zeigt. Die Platte hat eine Dicke von 7,52 mm und ist auf ihrer Oberfläche vor vielen Jahren leicht gefirnisst. Der Gang der Influenz lässt sich, wie die als berechnet angegebenen Werthe zeigen, sehr gut darstellen durch die Gleichung:

$$\frac{1-a}{1-a_0} = V = 0{,}3344 \,.\, 1{,}014^{-t} + 0{,}3779 \,.\, 1{,}675^{-t} + 0{,}2877 \,.\, 1000^{-t}.$$

Tabelle V.

Spiegelglas gefirnisst, 7,52 mm dick.

Zeit	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$ beob.	$\frac{1-a}{1-a_0}$ ber.	Zeit	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$ beob.	$\frac{1-a}{1-a_0}$ ber.
0′ 0″	0,1956	1	1	5′ —″	0,0667	0,3410	0,3408
— 20	0,1316	0,6728	0,6799	6 —	0,0647	0,3308	0,3249
— 40	0,1191	0,6089	0,6021	8 —	0,0605	0,3093	0,3055
1 —	0,1090	0,5573	0,5557	10 —	0,0571	0,2919	0,2935
— 20	0,1002	0,5123	0,5183	12 —	0,0545	0,2786	0,2841
— 40	0,0954	0,4877	0,4868	16 —	0,0516	0,2684	0,2682
2 —	0,0895	0,4576	0,4599	20 —	0,0495	0,2531	0,2537
3 —	0,0783	0,4003	0,4012	24 —	0,0470	0,2403	0,2400
4 —	0,0714	0,3650	0,3644				

Durch Capacitätsmessungen bei constanter Ladung erhielt ich im Mittel mehrerer an demselben Tage ausgeführter Beobachtungen für die Zeit:

	0″	5″	10″	15″	20″
$1-a=$	0,2137	0,1404	0,1274	0,1142	0,1142,

sodass hiernach in den ersten 5″ der Abfall ebenso gross erscheint, als in obiger Reihe nach 20 Secunden.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Beobachtungen an einer Reihe von Spiegelglasplatten, für jede eine Reihe; die Dicke derselben ist für jede in der Tabelle angegeben, gleichzeitig, ob dieselbe gefirnisst war oder nicht. Die Werthe für 20″ sind nicht angeführt, weil hier stets das Electrometer in Schwingung gerieth, sodass der Werth für 20″ meist sogar kleiner war als für 40″. Gleichungen zur Berechnung der Beobachtungen habe ich nicht abgeleitet, da man den Gang der Influenz auch ohnedem deutlich erkennt.

Tabelle VI.

	Spiegelglas 1,96 mm gefirnisst		Spiegelglas 1,32 mm gefirnisst		Spiegelglas 1,24 mm nicht gefirnisst	
Zeit	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$
0′ 0″	0,2090	1	0,2641	1	0,2061	1
0 40	0,0990	0,4738	0,1372	0,5195	—	—
1 —	0,0907	0,4340	0,1203	0,4555	0,0473	0,2300
2 —	0,0889	0,4253	0,1109	0,4149	0,0439	0,2130
4 —	—	—	0,0977	0,3692	0,0373	0,1810
10 —	—	—	0,0766	0,2900	—	—
12 —	0,0869	0,4158	—	—	0,0252	0,1223

Capacitätsmessungen bei dauernder Ladung lieferten für die dünnste Spiegelglasplatte, 1,24 mm, später unter anderen folgende Werthe:

	0″	5″	10″	15″	20″
$1-a$	0,2178	0,1233	0,1159	0,1140	0,1004
$(1-a)/(1-a_0)$	1	0,5661	0,5321	0,5234	0,4610.

7.

Alle im vorigen Paragraphen mitgetheilten Zahlen zeigen für die Influenz in Gläsern ganz den charakteristischen Gang, den auch der Gang der disponibeln Ladung der Leydener Flasche zeigt. Der Abfall der Potentialfunction ist in der ersten Zeit ein sehr rascher, bei den Spiegelglasplatten sogar ein noch rascherer, als bei den 4 Leydener Flaschen, schon nach der ersten Minute verlangsamt sich der Gang bedeutend, und nach wenigen Minuten wird er entsprechend meinen früheren Beobachtungen ein solcher, dass man die Zahlen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen durch eine geometrische Reihe darstellen kann.

Die Gläser zeigen indess eine grosse Verschiedenheit im Gange der Influenz, die Spiegelgläser werden sehr viel rascher influenzirt, als das Glas der Influenzmaschine. Am schnellsten ist die Zunahme in der dünnsten Spiegelglasplatte, der einzigen von den untersuchten Glasplatten, welche nicht mit einer Firnissschicht bedeckt war. Von der Ansicht ausgehend, dass die Oberflächenleitung auf diesen rascheren Gang der Influenz von wesentlichem Einfluss sei, habe ich zu prüfen gesucht, ob die Bedeckung des Glases mit der warm aufgetragenen Firnissschicht die Ursache dieses Unterschiedes sei. Ich zerschnitt deshalb eine grössere Spiegelglasplatte von 1,44 mm Dicke in sechs kleinere Platten von der Grösse der Platten meines Condensators. Drei derselben wurden warm mit einer Firnissschicht überzogen, die übrigen drei wurden ungefirnisst gelassen. Die Platten waren 8 Tage nach ihrer Herstellung noch in so hohem Grade electrisch, dass sie zu den Versuchen nicht gebraucht werden konnten; sie wurden deshalb 24 Stunden in Wasser gelegt und dann einige Tage zum Trocknen hingestellt. Vier der Platten,

zwei gefirnisste und zwei ungefirnisste, zeigten sich nach dieser Behandlung unelectrisch, die beiden anderen hatten ihre Electricität noch nicht verloren. Längeres Liegen in Wasser befreite auch diese Platten von ihrer Electricität, die gefirnisste Platte blätterte aber ihre Firnissschicht zum Theil ab und wurde deshalb zunächst zu den Versuchen nicht benutzt. Die Reihenfolge der Platten, wie sie aus der grösseren erhalten war, zeigt folgende Skizze:

II	III	VI
I	IV	V

Die Platten I, II, III waren gefirnisst, IV, V, VI nicht, die Platte II war die zu den Versuchen zunächst nicht benutzte. Die beobachteten Werthe sind in folgender Tab. VII mitgetheilt. Die Platten I und III sowie V und VI wurden an zwei aufeinander folgenden Tagen, am 27. Januar die Platten III, V, VI, am 28. Januar 1887 nochmals die Platten V und VI und I untersucht; die Werthe für Platte IV sind am 8. und 9. März 1887 erhalten.

Tabelle VII.

	Glasplatte III gefirnisst		Glasplatte V nicht gefirnisst		Glasplatte VI nicht gefirnisst	
Zeit	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$
0′ 0″	0,2692	1	0,3210	1	0,2609	1
1 —	0,1397	0,5189	0,1991	0,6199	0,1548	0,5933
2 —	—	—	—	—	0,1537	0,5891
6 —	0,1345	0,4996	0,1975	0,6153	0,1514	0,5803
10 —	0,1311	0,4870	0,1943	0,6053	0,1492	0,5719
	Glasplatte I gefirnisst		Glasplatte V nicht gefirnisst		Glasplatte VI nicht gefirnisst	
0′ 0″	0,2554	1	0,3680	1	0,2975	1
1 —	0,1151	0,4574	0,2215	0,6019	0,1790	0,6017
2 —	—	—	—	—	0,1714	0,5759
5 —	0,1117	0,4374	0,2160	0,5850	—	—
10 —	—	—	—	—	0,1675	0,5630
	Glasplatte IV, nicht gefirnisst					
0′ 0″	0,1875	1	0,1870	1	0,1847	1
1 —	0,0580	0,3093	0,0645	0,3449	0,0570	0,3090
2 —	0,0522	0,2784	0,0440	0,2359	0,0484	0,2621
5 —	0,0510	0,2720	0,0329	0,1795	—	—

Ein Einfluss des Firnissens, beziehungsweise eine dadurch bewirkte Verminderung der Oberflächenleitung lässt sich

nicht erkennen, vielmehr zeigen die beiden nicht gefirnissten Platten V und VI sowohl die geringste Influenz für die Zeit Null, als auch die geringste Zunahme der Influenz mit wachsender Zeit. Der für die Platte V gefundene Werth der Influenz für die Zeit Null führt sogar zu einem Werthe der Dielectricitätsconstante eines Glases, wie er meines Wissens so klein noch nicht beobachtet ist; das Mittel beider Werthe liefert $1/0{,}3445 = 2{,}903$.

Der grosse Unterschied in dem für Platte IV gefundenen Werthe gegenüber den anderen veranlasste mich, später die Platten IV und V nochmals zu vergleichen und ebenso auch die Influenz in Platte II zu messen, nachdem die Platten zu derselben Zeit sorgfältig abgewaschen waren und darauf die gleiche Zeit, 6 Tage, an der Luft gestanden hatten. Ich erhielt für:

	Platte V	Platte IV	Platte II
$1 - a_0 =$	0,2785	0,1478	0,1944.

Die Werthe sind zwar, worauf ich nachher noch zurückkomme, andere, aber der Unterschied zwischen den Werthen von Platte IV und V ist derselbe. An einem anderen Tage, wo ebenfalls die 3 Platten V, VI und II vorher frisch gewaschen waren, erhielt ich für:

	Platte V	Platte VI	Platte II
$1 - a_0 =$	0,2626	0,2172	0,2280.

Der für Platte II gefundene Werth liegt somit zwischen den für Platte V und VI erhaltenen, die Abnahme der Potentialfunction in Platte II war etwas stärker als in Platte III.

Die hier mitgetheilten Zahlen liefern das interessante Resultat, dass in Stücken einer und derselben Glasplatte die Influenz eine sehr verschiedene sein kann. Die Dielectricitätsconstante in Platte IV ist ungefähr doppelt so gross, als in Platte V, die in den Platten I, II, III, IV erhaltenen liegen in der Mitte zwischen diesen äussersten Werthen; der Abfall der Potentialfunction in der ersten Minute ist in Platte IV doppelt so gross, als in Platte V und VI, der Abfall in den Platten I, II, III, welche für die Zeit Null nahe denselben Werth der Influenz zeigen, wie Platte VI, liegt in der Mitte.

Diese Beobachtungen widerlegen auch den Einwand, den

Hr. v. Bezold gegen die Erklärung der Rückstandsbildung durch die Influenz in dem Dielectricum erhoben hat, dass die Rückstandsbildung von der Dicke der Platten abhängig sei. Hr. v. Bezold nahm mehrere aus demselben Hafen geblasene Platten verschiedener Dicke und fand, dass die Rückstandsbildung in den dünneren Platten die schnellere sei.[1]) Wenn man indess sieht, wie verschieden der Gang der Influenz in Stücken einer und derselben Platte sein kann, wird man für verschiedene aus einem Hafen erhaltene Platten keine Uebereinstimmung erwarten können, und es deshalb als Zufall ansehen müssen, dass bei den Beobachtungen des Hrn. v. Bezold es gerade die dünneren Platten waren, welche den schnelleren Gang der Rückstandsbildung zeigten. Kohlrausch war in der That zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt.

Nach den in den letzten beiden Paragraphen mitgetheilten Beobachtungen kann es wohl nicht zweifelhaft sein, dass der Gang der disponibeln Ladung oder der Potentialfunction einer geladenen Leydener Flasche bei der Rückstandsbildung wesentlich der gleiche ist, wie derjenige bei der Influenz der Gläser. Zur Erklärung der eigentlichen Rückstandsbildung ist deshalb nichts weiteres hinzu zu ziehen, sie ist Folge der mit der Zeit wachsenden Influenz im Dielectricum.

8. Gang der Influenz in einigen anderen Nichtleitern.

Schon nach meinen früheren Beobachtungen war es wahrscheinlich, dass auch bei den anderen Isolatoren der Gang der Influenz ein analoger sei, wie er bei den Gläsern nach den mitgetheilten Beobachtungen ist, dass alle, vielleicht mit Ausnahme des Paraffins, in den ersten Minuten ein erheblich schnelleres Wachsen der Influenz zeigen als später. Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, habe ich die früher von mir benutzten Platten neuerdings ebenfalls untersucht.

Ich begann mit den Ebonitplatten, mit denen ich eine sehr grosse Zahl von Versuchsreihen durchgeführt habe; die

---

1) v. Bezold, Pogg. Ann. **125**. p. 132. 1865; **137**. p. 223. 1869.

Platten hatten seit 1876 zwischen Glasplatten verpackt gelegen, sie lieferten anfänglich viel grössere Dielectritätsconstanten als später, zum Theil auch als ich früher abgeleitet hatte, und einen erheblich rascheren Verlauf der Influenz. Als sie längere Zeit an der Luft gelegen hatten, wurde die Dielectritätsconstante kleiner und bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt der Luft auch der Gang der Influenz ein langsamerer.

Ich theile nur einige der beobachteten Reihen mit, etwa diejenigen, welche die am weitest auseinander gehenden Werthe geliefert haben. An den dünnsten Ebonitplatten I und II hatte ich früher den Gang der Influenz nicht verfolgen können.

Tabelle VIII.

Ebonitplatte I, 1,12 mm dick.

Zeit		$1-a$ beob.	$1-a$ ber.	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$
0′	0″	0,4600	0,4600	1	0,5052	1
—	20	0,4171	0,4242	0,9065	—	—
—	40	0,4047	0,4057	0,8798	—	—
1	—	0,3942	0,3942	0,8570	0,4496	0,8900
—	20	0,3847	0,3855	0,8363	—	—
—	40	0,3791	0,3782	0,8241	—	—
2	—	0,3733	0,3719	0,8115	0,4389	0,8686
3	—	0,3543	0,3564	0,7702	0,4324	0,8559
4	—	0,3440	0,3442	0,7478	0,4280	0,8472
5	—	0,3346	0,3344	0,7274	0,4245	0,8403
6	—	0,3261	0,3260	0,7089	0,4190	0,8294
8	—	0,3100	0,3123	0,6739	0,4100	0,8116
10	—	0,2978	0,3008	0,6474	0,4039	0,7995
12	—	0,2891	0,2906	0,6285	0,3998	0,7914
16	—	0,2731	0,2721	0,5937	0,3881	0,7682
20	—	0,2557	0,2553	0,5559	0,3837	0,7595
24	—	—	—	—	0,3811	0,7554

Vor 10 Jahren hatte ich für dieselbe Platte I mit dem Sinuselectrometer als Werth der Potentialfunction nach der ersten Minute $1-a=0{,}3937$ und bei constanter Ladung nach 10″ $1-a=0{,}3865$ erhalten, man sieht, die in der ersten Reihe enthaltenen Werthe entsprechen den früheren, die in der zweiten Reihe erhaltenen sind erheblich grösser. Die erste Beobachtungsreihe lässt sich, wenn nach der früher von mir angewandten Bezeichnung ε den Grenzwerth an-

gibt, welchem a mit wachsender Zeit sich anzunähern scheint, sehr gut darstellen durch die Gleichung:

$$\varepsilon - a = 0,3113 \,.\, 1,019^{-t} + 0,0669 \,.\, 1,481^{-t} + 0,0402 \,.\, 21,16^{-t},$$

worin $\varepsilon = 0,9854$.

Etwa von der dritten Minute an würde man, wie ich das früher gethan habe, die beobachteten Werthe hinreichend durch eine geometrische Reihe darstellen können; erst die Beobachtung zur Zeit Null und in den ersten Secunden lässt den Gang der Influenz richtig erkennen.

Die rasche Zunahme der Influenz in der ersten Minute tritt deutlich hervor; in der zweiten Reihe, in welcher die spätere Zunahme eine erheblich langsamere ist, zeigt sich der Abfall in der ersten Minute doch fast gleich dem in der ersten Reihe.

Für die Dielectricitätsconstante der Ebonitplatte ergeben diese Beobachtungen 2,174, resp. 1,980, im Mittel 2,077; andere Beobachtungen lieferten für $1-a_0$ die Werthe 0,4778, 0,4776, 0,5134; als Mittel aller Beobachtungen ergibt sich für die Dielectricitätsconstante der Werth 2,055.

Tabelle IX.

Ebonitplatte II, 2,24 mm dick.

Zeit		$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$ beob.	$1-a$ ber.	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$
0	0''	0,3653	1	0,3849	0,3849	1	0,4089	1
—	20	0,3395	0,9293	0,3522	0,3569	0,9150	0,3807	0,9373
—	40	0,3215	0,8801	0,3448	0,3429	0,8958	0,3771	0,9222
1	—	0,3163	0,8659	0,3334	0,3343	0,8664	0,3718	0,9093
—	20	0,3065	0,8390	0,3331	0,3282	0,8599	—	—
—	40	0,2994	0,8196	0,3275	0,3235	0,8508	—	—
2	—	0,2915	0,7980	0,3245	0,3195	0,8431	0,3653	0,8934
3	—	0,2768	0,7577	0,3116	0,3111	0,8095	0,3598	0,8799
4	—	0,2624	0,7232	0,3067	0,3053	0,7968	—	—
5	—	0,2513	0,6877	0,3011	0,3008	0,7822	—	—
6	—	0,2400	0,6570	0,2995	0,2970	0,7781	—	—
8	—	0,2158	0,5907	0,2880	0,2907	0,7482	0,3495	0,8547
12	—	0,1865	0,5105	0,2793	0,2789	0,7256	0,3380	0,8266
16	—	0,1626	0,4451	0,2682	0,2678	0,6968	0,3326	0,8124
20	—	0,1415	0,3880	0,2583	0,2573	0,6710	0,3278	0,8017
24	—	0,1294	0,3419	0,2495	0,2472	0,6482	0,3248	0,7943

Die in der letzten Reihe beobachteten Werthe entsprechen denjenigen, welche ich für die gleiche Platte vor

10 Jahren erhalten habe. Die für die zweite Reihe als berechnet angegebenen Werthe sind nach der Gleichung erhalten, wenn $\varepsilon = 0{,}9854$ gesetzt wird:

$$\varepsilon - a = 0{,}2738 \,.\, 1{,}012^{-t} + 0{,}0424 \,.\, 2^{-t} + 0{,}0271 \,.\, 27^{-t}.$$

Als grössten Werth für $1 - a_0$ erhielt ich 0,4119 oder als Dielectricitätsconstante 2,428, der grösste Werth für die Dielectricitätsconstante wurde 2,77, im Mittel ergab sich 2,648, also, was sich auch schon vor 10 Jahren ergeben hatte, ein erheblich grösserer Werth als für Platte I.

Von zwei weiteren Ebonitplatten III, welche eine Dicke von 3,53 mm hatten, und IV, welche 8,36 mm dick war, theile ich von vielen nur je eine Reihe mit, da ich auf diese Platten im nächsten Paragraphen noch zurückkomme.

Tabelle X.

Zeit		Ebonitplatte III.		Ebonitplatte IV.	
		$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$	$1-a$	$\frac{1-a}{1-a_0}$
0′	0″	0,3973	1	0,3794	1
—	20	0,3681	0,9265	—	—
—	40	0,3635	0,9151	—	—
1	—	0,3613	0,9093	0,3091	0,8147
—	20	0,3578	0,9008	—	—
—	40	0,3543	0,8920	0,2890	0,7617
2	—	0,3531	0,8890	0,2876	0,7578
3	—	0,3471	0,8738	0,2780	0,7372
4	—	0,3418	0,8605	0,2729	0,7193
8	—	0,3244	0,8167	0,2564	0,6758
12	—	0,3131	0,7882	0,2520	0,6642
16	—	0,3068	0,7724	0,2460	0,6484
20	—	0,2967	0,7470	0,2425	0,6393
24	—	0,2890	0,7276	0,2391	0,6302

Ich bemerke nur, dass auch hier bei Platte III Reihen vorkommen, bei denen in 24′ die Potentialfunction erheblich mehr, in einem Falle sogar bis auf 0,2000 abnahm, in diesem Falle sank auch die Potentialfunction in der ersten Minute auf 0,82. Für $1 - a_0$ erhielt ich in dem Falle den Werth 0,3876. Als grösster Werth ergab sich bei Platte III bei diesen Versuchen $1 - a_0 = 0{,}4122$, als Mittel erhielt ich etwa 0,4 entsprechend den Dielectricitätsconstanten 2,5. Für Ebonit IV entspricht die oben gegebene Zahl 0,3794 etwa auch dem Mittel.

Bei allen Ebonitplatten zeigte sich somit, dass, wenn

auch nicht in so hohem Maasse als bei den Gläsern, doch der Abfall der Potentialfunction in der ersten Zeit sehr viel rascher erfolgt als später.

Einen erheblich rascheren Abfall der Potentialfunction in der ersten Minute zeigte eine der früher von mir untersuchten Schellackplatten, welche eine Dicke von 7,7 mm hatte, der Rückgang des Electrometers war stets ein so schneller, dass die Nadel in Schwingungen gerieth und erst nach einer Minute stetig zurückging. Folgende Tabelle gibt eine der mit Schellack erhaltenen fast genau übereinstimmenden Reihen.

Tabelle XI. Schellack.

Zeit	0′	1′	2′	3′	4′	8′	12′
$1-a$	0,4007	0,3192	0,3060	0,2949	0,2901	0,2750	0,2650
$(1-a)/(1-a_0)$	1	0,7966	0,7637	0,7360	0,7240	0,6863	0,6610

Einige Capacitätsmessungen bei constanter Ladung gaben in den ersten 5 Secunden schon eine Abnahme der Potentialfunction auf 0,85, in 10 Secunden auf 0,83, sodass in der ersten Zeit die Abnahme der Potentialfunction viel schneller erfolgt, als bei Ebonit, obwohl die weitere Abnahme eine langsamere ist.

Auch Paraffin zeigte in geringem Grade diese anfänglich raschere Abnahme der Potentialfunction, ich erhielt mit einer ebenfalls früher von mir untersuchten Paraffinplatte unter anderen folgende Reihen:

Zeit	0″	20″	40″	1′ —	2′ —	3′ —	4′ —
$1-a$	0,5086	0,4847	0,4505	0,4420	0,4256	0,4110	0,3956
$(1-a)/(1-a_0)$	1	0,9531	0,8858	0,8690	0,8368	0,8082	0,7778

Die Platte war die bei meiner früheren Untersuchung als Nr. III bezeichnete von 6,71 mm Dicke; die Zunahme der Influenz nach 40″ entspricht einer geometrischen Reihe, wie ich es früher von der ersten Minute ab gefunden hatte; die Zunahme der Influenz ist eine etwas raschere, wie sie damals der schnellsten Zunahme an dieser Platte entsprach, indess noch erheblich langsamer, wie ich sie bei der damals mit IVa bezeichneten Platte fand.

Eine Schwefelplatte von 6,94 mm Dicke und brauner Farbe, zu deren Herstellung der Schwefel bis etwa 350° er-

hitzt war, denn der Schwefel war über die Dickflüssigkeit hinaus erhitzt, bis derselbe wieder dünnflüssig war, zeigte bei 2 Beobachtungsreihen folgenden Gang der Influenz:

Zeit	I: $1-a$	I: $\frac{1-a}{1-a_0}$	II: $1-a$	II: $\frac{1-a}{1-a_0}$	III: $\frac{1-a}{1-a_0}$
—′ 0″	0,3970	1	0,3784	1	1
— 20	—	—	0,3325	0,8814	0,8800
— 40	0,3592	0,9048	0,3215	0,8496	0,8496
1 0	0,3471	0,8743	0,3092	0,8171	0,8166
— 20	0,3399	0,8564	0,3024	0,7992	—
— 40	0,3329	0,8385	0,2962	0,7828	—
2 —	0,3261	0,8214	0,2921	0,7719	0,7670
3 —	0,3131	0,7886	0,2882	0,7405	0,7279
4 —	0,3029	0,7631	0,2705	0,7149	0,6980
5 —	0,2933	0,7388	0,2653	0,7011	—
6 —	0,2852	0,7184	0,2577	0,6810	0,6711
8 —	0,2733	0,6884	0,2465	0,6514	0,6524
10 —	0,2620	0,6600	0,2330	0,6158	—
12 —	0,2540	0,6398	0,2258	0,5967	0,5834
16 —	0,2345	0,5907	0,2191	0,5790	—
20 —	0,2254	0,5677	0,2131	0,5632	—

Die unter III angegebene Reihe ist meiner Abhandlung aus dem Jahre 1877 entnommen[1]) und so berechnet, dass entsprechend der Reihe II der für 20″ damals beobachtete Werth gleich 0,88 gesetzt wurde. Man sieht, dass die Reihen II und III sich dann vollständig entsprechen. Die beiden Reihen I und II lassen sich sehr vollkommen darstellen durch die Gleichungen:

$$\text{I} \quad 1 - a = 0{,}3031 \,.\, 1{,}0153^{-t} + 0{,}0712 \,.\, 1{,}432^{-t} + 0{,}0227 \,.\, 31{,}62^{-t},$$
$$\text{II} \quad 1 - a = 0{,}2462 \,.\, 1{,}007^{-t} + 0{,}0800 \,.\, 1{,}259^{-t} + 0{,}0522 \,.\, 40{,}17^{-t}.$$

Die Schwefelplatte, welche mir vor 11 Jahren die Reihe III geliefert hatte, war ebenso wie die Ebonitplatten zwischen Glasplatten verpackt aufbewahrt gewesen; sie war durch einen fast genau durch die Mitte gehenden Sprung in 2 Theile zerfallen, die sich indess so zusammenlegen liessen, dass der Sprung kaum sichtbar war. Die Platte zeigte jetzt, wie die Ebonitplatten, eine erheblich schnellere Zunahme der Influenz als früher und als die neue Schwefelplatte; es änderte sich der Gang auch nicht wesentlich, als die Platte 14 Tage über

1) Wüllner, Wied. Ann. 1. p. 371. 1877.

wasserfreier Phosphorsäure gelegen hatte. Trotzdem ergab sich die Influenz zur Zeit Null, also die Dielectricitätsconstante nicht unerheblich kleiner. Interessant war es dabei, dass während die Schnelligkeit der Zunahme der Influenz allmählich etwas abnahm, die Dielectricitätsconstante etwas zunahm. Die erste Beobachtung, als die Platte aus ihrer Verpackung genommen war, lieferte $1-a_0=0{,}4741$ und nach 10 Minuten $1-a=0{,}0677$. Am folgenden Tage war $1-a_0 = 0{,}4652$ und nach 20 Minuten $1-a=0{,}0811$. Nachdem die Platte 10 Tage über wasserfreier Phosphorsäure gelegen hatte, war $1-a_0=0{,}4199$ und nach $20'$ $1-a=0{,}0955$. Würde man aus der vor 11 Jahren beobachteten Reihe III den Werth $1-a_0$ aus der vorhin schon gemachten Annahme berechnen, dass für $20''$ der Werth $1-a=0{,}88\,(1-a_0)$ wäre, so ergäbe sich $1-a_0=0{,}4824$.

Ich habe schliesslich auch eine Platte Glimmer untersucht, welche mir mein College, Hr. Arzruni, zur Disposition stellte; dieselbe von grüner Farbe hatte eine Dicke von fast genau 1 mm. Ihre Umgrenzung war etwas unregelmässig, sodass sie an einer Stelle die Condensatorplatte meines Apparates nicht ganz bis zum Rande bedeckte. Auch hier zeigte sich in den ersten 20 Secunden eine äusserst schnelle Zunahme der Influenz; es fand sich $1-a_0=0{,}3905$ und nach $20''$ der Werth $1-a=0{,}2631$, sodass derselbe $0{,}6738\,(1-a_0)$ war; derselbe nahm dann nur wenig mehr ab und war nach 2 Minuten $0{,}2508=0{,}6423\,(1-a_0)$.

Die Beobachtungen ergeben somit für sämmtliche untersuchte Isolatoren denselben charakteristischen Gang der Influenz; in den ersten Secunden nimmt die Influenz sehr rasch zu, die Zunahme wird schon in der zweiten Minute eine ganz erheblich langsamere, um nach einigen Minuten durch eine geometrische Reihe mit einem wenig von eins verschiedenen Coëfficienten sich darstellen zu lassen. Wie ich schon früher bemerkt habe, wird sich indess bei länger fortgesetzter Beobachtung ergeben, dass die durch den Werth von a gemessene Influenz sich nicht dem Werthe eins, sondern einem kleineren Werthe ε nähert, dass man also, wie es vorhin beim Ebonit geschehen ist, anstatt für $1-a$ eine Glei-

chung für $\varepsilon - a$ aufstellen muss. Ich habe es unterlassen, die Gleichungen in der Weise aufzustellen, da es sich hier wesentlich darum handelt, den Gang der Influenz in der ersten Zeit genauer zu erkennen.

Aus den Beobachtungen für die erste Zeit nach Herstellung des electrischen Zustandes an den Grenzflächen der untersuchten Dielectrica ergibt sich somit, dass in allen diesen verschiedene Leitungsfähigkeiten oder verschiedene dielectrische Nachwirkungen vorhanden sind, dass somit die Dielectrica in electrischer Beziehung sehr complicirte Medien sind.

Bekanntlich gelangte Maxwell in seinen Entwickelungen zu dem Resultate, dass verschiedene Leitungsfähigkeiten im Dielectricum Bedingung der Rückstandsbildung sei, er sagt im Artikel 330 seiner Electricitätslehre: „Man kann also überhaupt schliessen, dass im allgemeinen electrische Absorption und electrisches Residuum überall da auftreten wird, wo man es mit dielectrischen Medien zu thun hat, die aus selbst mikroskopisch kleinen Theilchen verschiedener Substanzen zusammengesetzt sind, wenn auch diese Substanzen für sich jene Erscheinung nicht zeigen.“

9.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen wieder wie meine früheren und diejenigen anderer, dass die Werthe $1 - a_0$, beziehungsweise deren reciproke, die Dielectricitätsconstanten bei einem und demselben Dielectricum zu verschiedenen Zeiten nicht unerheblich verschieden ausfallen und ebenso, dass der Gang der Influenz zu verschiedenen Zeiten ein erheblich verschiedener sein kann. Was zunächst den letzteren Umstand betrifft, so ist es wohl nicht zweifelhaft, dass derselbe der verschiedenen Oberflächenleitung zuzuschreiben ist, besonders da diese Verschiedenheit deutlicher erst in den späteren Zeiten auftritt, nachdem die Zunahme der Influenz eine langsamere geworden ist. In der That lässt sich durch eine Aenderung der oberflächlichen Beschaffenheit dieser Gang der Influenz erheblich ändern; nachfolgende Beobach-

tungen zeigen, dass ein einfaches Abwaschen der Oberfläche zur Aenderung dieses Ganges ausreicht.

Ich hatte die kalten Tage des Monat März dieses Jahres benutzt, um die Ebonitplatte III längere Zeit auf eine unter 0° liegende Temperatur abzukühlen. Da indess das Laboratorium nicht kalt genug war, bedeckte sich die Platte, als sie auf die Condensatorplatte meines Apparates gebracht wurde, mit einer dichten Feuchtigkeitsschicht. Ich erhielt als Werth $1 - a_0 = 0{,}3006$. In den ersten 20″ war darauf die Influenz schon derartig gewachsen, dass $a = 1$ wurde. Die Electrometernadel ging sofort in die dem Werthe $a = 1$ entsprechende Gleichgewichtslage zurück, beziehungsweise darüber hinaus und vollführte um dieselben einige Schwingungen.

Die Platte wurde längere Zeit im Laboratorium liegen gelassen, sie behielt diese Eigenschaft bei, als sie durchaus trocken geworden war und die Temperatur des Laboratoriums angenommen hatte; sie wurde 7 Tage, nachdem sie der kalten Luft ausgesetzt gewesen war, wieder untersucht. Für $1 - a_0$ ergab sich der Werth 0,325, auch jetzt ging die Lemniscate des Electrometers sofort, nachdem die Wippe umgelegt war, bei dem ersten Zurückgehen über die neue Gleichgewichtslage hinaus, in der sie nach 3 Schwingungen stehen blieb, resp. um welche sie noch mit ganz kleiner Amplitude sich bewegte. Der mittleren Lage der Electrometernadel entsprach fast genau der Werth $a = 1$.

Die Oberfläche der Ebonitplatte hatte durch die niedrige Temperatur ein einigermassen verändertes Aussehen erhalten; besonders fiel eine Anzahl glänzender Punkte auf, welche wie eine kleine Krystallausscheidung aussahen. Ich versuchte deshalb, durch Waschen die Oberfläche wieder in den früheren Zustand zu setzen; die Platte wurde eine Zeit lang in destillirtem Wasser abgespült und darauf 4 Tage zum Trocknen aufgestellt. Bei der darauf durchgeführten Beobachtungsreihe ergaben sich in der That wieder für gleiche Zeiten dieselben Werthe der Influenz, wie sie auch früher an derselben Platte gefunden waren, wie folgende Zahlen zeigen:

	0″	40″	1′—″	2′—″	4′—″	6′—″	8′—″	12′—″
	0,3805	0,3408	0,3305	0,3151	0,2886	0,2689	0,2599	0,2379
$1-a_0)$	1	0,8957	0,8686	0,8287	0,7585	0,7068	0,6831	0,6252.

ianz entsprechende Reihen hatte ich auch früher erhal-
Das Abwaschen der Platte hatte derselben somit ganz
eiche oberflächliche Leitung, die sie früher hatte, wieder
lt.

ietreffs der Verschiedenheit der an demselben Dielec-
ı gefundenen Werthe der Dielectricitätsconstanten hat
Gordon in seinen physical treatise of electricity,
esprechung meiner Messungen aus dem Jahre 1876,
ermuthung ausgesprochen, dass dieselben ihren Grund
haben könnten, dass man bei den Messungen die
nz verschieden habe dauern lassen. Indess ist diese
uthung auch nach den hier vorliegenden Messungen
nicht zutreffend. Nur wenn man die Influenz eine
ıre Zahl von Secunden dauern liesse, würde der Ein-
von Bedeutung sein, selbst bei den Spiegelgläsern,
enen die Influenz anfangs weitaus am schnellsten zu-
t, würde die Dauer der Influenz von 1 oder 2 Secunden
ielectricitätsconstante nur im Verhältniss von 1 : 0,96
1 : 0,93 vergrössern.

)ie kleinen Verschiedenheiten in den Werthen $1 - a_0$,
e eine und dieselbe Platte zu verschiedenen Zeiten zeigt,
n ohne Zweifel dem verschiedenen Oberflächenzustande
em dadurch verschiedenen Grade der Oberflächenleitung,
rdem kleinen Temperaturdifferenzen der Platten zuzu-
ben sein. Hr. v. Bezold hat schon bei seinen Unter-
ngen über die Rückstandsbildung darauf hingewiesen,
dieselbe bei höherer Temperatur rascher erfolgt. Ich
den Einfluss der Temperatur ebenfalls leicht bei der
elglasplatte von 7,52 mm Dicke (Tab. V) beobachten
n.

ur Erwärmung der Platte wurde dieselbe in ein mit
Wassermantel versehenes Luftbad gebracht und in
lben Stunden lang auf einer constanten Temperatur
en. Die erwärmte Platte wurde sofort zwischen die
n des Condensators gebracht und zunächst auf ihren

electrischen Zustand untersucht. Dabei zeigte sich die grosse Schwierigkeit, dass sehr oft die Platte electrisch war, und dass das gewöhnliche Mittel, Durchziehen der Platte durch die Flamme, dieselbe nicht von der Electricität befreite. In einigen Fällen zeigte sich die Platte indess unelectrisch oder doch nur schwach electrisch. Dann wurde sofort in der früheren Weise verfahren, die Capacität der Platte nach momentaner oder einige Secunden dauernder Influenz gemessen. So ergab sich am 31. December 1886 für eine 5″ dauernde Influenz vor dem Erwärmen $1 - a = 0{,}1340$; nachdem das Glas 2 Stunden auf 50° erwärmt gehalten, erhielt ich für dieselbe Dauer der Influenz $1 - a = 0{,}0888$, wobei allerdings die Platte vor dem Versuche sich in geringerem Grade electrisch gezeigt hatte. Aehnliche Werthe erhielt ich am 3. Januar 1887.

Die erheblichen Unterschiede, welche verschiedene Platten desselben Materials in den Werthen $1 - a_0$ geben, wie die verschiedenen Stücke der Spiegelglasplatte (Tab. VII) oder die Ebonitplatte I gegenüber den übrigen, lassen sich auf diese Einflüsse nicht zurückführen. Man muss eine Verschiedenheit des Materials annehmen. Dass indess diese Verschiedenheit nicht etwa eine verschiedene Zusammensetzung des Materials zu sein braucht, zeigt eine grosse Zahl von Beobachtungen, welche ich an den Ebonitplatten III und IV gemacht habe. Bei einer Erwärmung der Platte III während 2 Stunden auf 50°, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass die Temperatur nicht über 50° stieg, ergab die sofort vorgenommene Messung eine erhebliche Vergrösserung von $1 - a_0$; während sonst der Werth annähernd 0,40 gewesen war, fand sich jetzt 0,55. Erst als die Platte 7 Stunden erwärmt war, nahm $1 - a_0$ ab, und zwar auf 0,32; es zeigte sich also erst nach längerer Erwärmung, wie bei dem Glase, die Zunahme der Dielectricitätsconstanten. Als die Platte darauf wieder längere Zeit an der Luft gelegen hatte und im Laufe des Januars an verschiedenen Tagen untersucht wurde, ergaben sich für $1 - a_0$ stets Werthe, welche über 0,5 lagen, also Werthe, welche noch etwas grösser waren, als die für Platte I gefundenen. Die Zunahme der Influenz

mit wachsender Zeit war ganz entsprechend der früher gefundenen. Die Platte war somit in ihrem Verhalten durch das Erwärmen dauernd geändert insoweit, dass die Dielectricitätsconstante fast der bei der Ebonitplatte I erhaltenen gleich war. Aehnliches zeigte die Ebonitplatte IV. Die Ebonitplatte III zeigte diese Aenderung bis nach der vorhin erwähnten Abkühlung und der nach derselben vorgenommenen Waschung der Platte. Die hiernach gefundenen Zahlen sind die in der letzten Tabelle mitgetheilten.

Ich bin damit beschäftigt, die Frage experimentell zu verfolgen, welches der Grund der Verschiedenheit der bei scheinbar gleichem Material gefundenen Werthe der Dielectricitätsconstanten ist, und begnüge mich deshalb mit diesen kurzen Angaben. Nur möge die Bemerkung noch Platz finden, dass es mir zweifelhaft scheint, ob die bisher vorliegenden Zahlen für die Dielectricitätsconstanten die Werthe dieser Grössen im Sinne der Faraday-Maxwell'schen Theorie sind.

Aachen, im Juni 1887.

III. *Zur Contacttheorie; von Franz Exner.*

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wiss. zu Wien vom 31. März 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung[1]: „Ueber einige auf einer Contacttheorie bezügliche Experimente", habe ich zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass einige Consequenzen dieser Theorie mit der Erfahrung nicht in Einklang zu bringen sind; es fordert nämlich die Contacttheorie, dass ein jedes zur Erde abgeleitete Metall sich auf einem bestimmten, ihm eigenthümlichen Potentiale befindet, das ich das natürliche genannt habe. Bezeichnen wir das Potential der Erdleitung mit E, so wird ein Stück Zink im abgeleiteten Zustande das Potential $E \mid Zn$, ein Stück

1) Exner, Wien. Ber. 86. p. 551. 1882.

Kupfer das Potential $E|Cu$ u. s. f. haben. Bilden wir daher aus Zn und Cu einen Condensator, so wird zwischen den Platten auch ohne Verbindung derselben eine Induction entsprechend der Potentialdifferenz $Zn|Cu$ eintreten, wie ich seiner Zeit auch experimentell gezeigt habe.

Es folgt somit, dass ein jedes Metall sich auf seinem eigenthümlichen Potential befindet, und dass dessen Werth durch keine wie immer geartete Contactwirkung mit anderen Metallen alterirt werden kann, weshalb auch ein Nachweis der Existenz dieser Potentiale am Electrometer selbstverständlich unmöglich ist.

Es folgt aber auch weiter daraus, dass ein jedes Metall, wenn es abgeleitet oder isolirt ist, eine bestimmte, seinem Potentiale entsprechende Ladung besitzen muss, und diese Ladung müsste sich electrometrisch nachweisen lassen, wenn sie wirklich existirte. Denn ist V das Potential, C die Capacität des Metalles — somit die Ladung $V.C$ —, und ändern wir den Werth von C, nachdem wir das Metall isolirt haben, so muss auch V eine entsprechende Aenderung erleiden, und diese könnte am Electrometer nachgewiesen werden. Wird die neue Capacität mit C_1 bezeichnet, so ergibt sich die zu beobachtende Potentialänderung dV des Metalles:

$$dV = V\frac{C - C_1}{C_1}.$$

Die eingangs erwähnten Versuche (vom Jahre 1882) haben für Stanniol und für Kupfer diese Aenderung des Potentials gleich Null ergeben, woraus folgt, dass sowohl Stanniol als Kupfer in Verbindung mit der Erde das Potential Null haben. Deshalb hielt ich und halte noch diese Versuche für einen directen Beweis gegen die Richtigkeit der Contacttheorie.

Die Versuche, die im Folgenden beschrieben werden, hatten den Zweck, den vorstehenden Gedanken in eine möglichst einfache experimentelle Form zu bringen: denn bei der fundamentalen Bedeutung der in Rede stehenden Kraft für die ganze Electricitätslehre wäre eine Wiederholung der Versuche von verschiedenen Seiten höchst wünschenswerth. Es sind zwar in jüngster Zeit derartige Messungen von Hrn.

Uljanin[1]) im physikalischen Institut zu Strassburg ausgeführt worden, aber gerade mit Rücksicht auf diese scheinen mir die nachfolgenden Versuche bemerkenswerth, denn sie zeigen deutlich, welchen Fehlerquellen Hr. Uljanin seine Resultate verdankt, und werden so vielleicht dazu beitragen, bei künftigen Wiederholungen derartige Fehlerquellen zu vermeiden. Auf Hrn. Uljanin's Beobachtungen zurückzukommen, wird zum Schlusse noch Gelegenheit sein.

Versuche. Das Princip der Messungen war das folgende: Mit dem Messquadranten des Electrometers, dessen Capacität C_1 sei, ist ein Metallkörper von der Capacität C_2 in dauernder metallischer Verbindung; das ganze System kann gut isolirt und an einem Punkte des Verbindungsdrahtes von Electrometer und Metallkörper mittelst eines Contactschlüssels zur Erde abgeleitet werden. Diese Verbindung ist für gewöhnlich hergestellt. In diesem Zustande hat das Electrometer das Potential V_1 und der Körper V_2; V_1 und V_2 sind die natürlichen Potentiale der Metalle, aus denen die betreffenden Theile bestehen, das Electrometer hat daher seine Ruhelage. Die respectiven Ladungen von Electrometer und Körper sind $M_1 = V_1 C_1$ und $M_2 = V_2 C_2$. Unterbricht man nun die Erdleitung, so bleibt alles in Ruhe; bringt man aber nach dieser Unterbrechung die Capacität des Körpers durch Deformation auf das n-fache, so muss nach der Contacttheorie das Gleichgewicht gestört werden, und zwar in einer Weise, die sich leicht angeben lässt. Infolge der Capacitätsänderung des Körpers hat sich sein ursprüngliches Potential V_2 geändert, und damit ist auch die Differenz $V_1 - V_2$ nicht mehr auf dem anfänglichen Werthe; da diese Differenz aber constant bleiben soll, so muss eine Electricitätsbewegung eintreten, der zufolge die Menge $+m$ in das Electrometer, $-m$ in den Körper strömt, und zwar so lange, bis die ursprüngliche Potentialdifferenz wieder hergestellt ist. Seien jetzt die respectiven Potentiale φ_1 und φ_2, so hat man $\varphi_1 - \varphi_2 = V_1 - V_2$. Die Gesammtladung des Systems bleibt natürlich durch diesen Process ungeändert. Man hat somit:

1) Uljanin, Wied. Ann. **30.** p. 699. 1887.

$$\varphi_1 = \frac{M_1 + m}{C_1}, \quad \varphi_2 = \frac{M_2 - m}{n \cdot C_2}, \quad V_1 = \frac{M_1}{C_1}, \quad V_2 = \frac{M_2}{C_2},$$

woraus sich die Potentialänderung dV_1 des Electrometers ohne weiteres ergibt:

$$dV_1 = V_2 C_2 \frac{1-n}{nC_2 + C_1}.$$

Diese Potentialänderung wird, wie man sieht, nur dann gleich Null, wenn C_1 die Capacität des Electrometers gegen die des Körpers unendlich gross, oder wenn $n = 1$ wird, d. h. wenn die Capacität des Körpers ungeändert bleibt, oder endlich, wenn C_2 oder V_2 Capacität oder natürliches Potential des Körpers der Null gleich sind. Die Grössen C_1, C_2, n sind leicht zu ermitteln, man hat durch Beobachtung von dV_1 somit Gelegenheit, den wahren Werth von V_2 nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen.

Werden die Grössen V_2 auf diese Weise für verschiedene Metalle bestimmt, so erhält man dadurch ihre wahren Potentialdifferenzen, und zwar ganz unabhängig von der Natur der Erdleitung; diese wahren Potentialdifferenzen kann man dann mit jenen vergleichen, die aus dem Volta'schen Fundamentalversuche gemäss der Contacttheorie abgeleitet werden. Man wird dabei finden, dass die Contacttheorie zur Erklärung dieses Versuches nicht ausreichend ist.

Ausführung der Versuche. Das Electrometer wurde bei verschiedener Capacität und damit auch bei verschiedener Empfindlichkeit gebraucht; letztere variirte von circa 60—130 Theilstriche für 1 Daniell. Die Zuleitungsdrähte, sowie der Schlüssel und die Versuchskörper befanden sich sämmtlich in metallischen, abgeleiteten Gehäusen, eine Vorsicht, die bei derartigen Versuchen unerlässlich ist. Was die Versuchskörper anlangt, so bestanden dieselben aus Kreisplatten von 25 cm Durchmesser, je zwei aus dem gleichen Material. Die untere von einem derartigen Plattenpaare ruhte horizontal auf drei isolirenden Füssen und war dauernd mit dem Electrometer verbunden; auf ihr lag direct die zweite und konnte mittelst eines isolirenden Stieles auf circa 15 cm gehoben werden. Beide Platten sind ausserdem durch einen feinen Draht dauernd mit einander in metallischer Schliessung. Da

die Platten nur sehr geringe Dicke hatten, so wird beim Aufheben der oberen die Capacität des Versuchskörpers ungefähr verdoppelt; es wäre leicht, Anordnungen zu treffen, bei denen die Aenderung der Capacität eine noch bedeutendere ist, ich bin jedoch bei dieser einfachen Art stehen geblieben, da dieselbe sich als genügend erwies. Wünschenswerth wäre nur ein noch grösserer Durchmesser der einzelnen Platten, was eine beträchtlich vermehrte Genauigkeit der Versuche zur Folge haben würde. Das Material, aus welchem die Plattenpaare bestanden, war Graphit, Kupfer und Stanniol, also Substanzen, die in der Spannungsreihe fast um 1 Daniell auseinander stehen.

Der Gang der Versuche war der folgende: Die beiden Platten (aus demselben Materiale) eines Paares lagen aufeinander, die Erdleitung wurde unterbrochen, dadurch änderte sich der Stand des Electrometers natürlich nicht; nun wurde die obere Platte gehoben, somit die Capacität des Körpers vermehrt, und das Electrometer hätte einen der Grösse dV_1 entsprechenden Ausschlag anzeigen müssen, wenn nicht $V_2=0$ ist. Es wurde dann auch in umgekehrter Richtung beobachtet, nämlich bei geöffneten Platten die Erdleitung unterbrochen und die Platten aufeinander gesenkt, wobei gleichfalls ein bestimmter Ausschlag hätte eintreten müssen.

Resultate der Versuche. Von derartigen Ausschlägen war bei Ausführung der Versuche absolut nichts zu bemerken; bei allen 3 Substanzen konnte bei vorsichtigem Oeffnen oder Schliessen der Platten eine Bewegung des Electrometers nicht wahrgenommen werden, obwohl eine solche von 0,1, sicher aber von 0,5 Scalentheilen hätte beobachtet werden müssen. Bei Graphit und Stanniol verursachte auch eine Reibung der Platten aneinander keine Störung, bei Kupfer wurde dadurch mitunter ein Ausschlag von 2—3 Scalentheilen erzeugt, der in seiner Richtung jedoch ganz variabel war. Doch konnte, wie bemerkt, auch bei Kupfer beim Oeffnen der Platten ohne Reibung durchaus keine Electricitätsbewegung wahrgenommen werden.

Es wurde bei der Wahl der Versuchsbedingungen selbstverständlich darauf Rücksicht genommen, dass der nach der

Contacttheorie zu erwartende Effect hätte sichtbar werden müssen. Die Grössen der Gleichung:

$$dV_1 = V_2 C_2 \frac{1-n}{nC_2 + C_1}$$

hatten bei einer bestimmten Adjustirung des Electrometers folgende Werthe: C_1 (Capacität des Electrometers) wurde gleich 1 gesetzt; C_2 war 0,35; n (der Factor der Capacitätsänderung beim Oeffnen der Platten) sollte gleich 2 sein, wurde aber wegen der Verbindungsdrähte etc. experimentell $= 1{,}8$ gefunden. Der einem Daniell entsprechende Ausschlag des Electrometers war $D = 61{,}0$. Daraus lässt sich der einem bestimmten Potentiale V_2 der Platten entsprechende Ausschlag des Electrometers finden; man erhält für $V_2 = D$, beim Oeffnen der Platten $dV_1 = -10{,}6$, beim Schliessen $dV_1 = +12{,}8$. So gross hätten also die Differenzen in den Ausschlägen bei verschiedenen Plattenpaaren sein müssen, wenn deren Potentialdifferenzen wirklich, wie es die Contacttheorie annimmt, von der Grössenordnung eines Daniells wären.

Man kann den zu erwartenden Effect leicht künstlich dadurch herstellen, dass man in den Verbindungsdraht von Electrometer und Platten — zwischen der Erdleitung und letzteren — eine electromotorische Kraft, z. B. ein isolirtes Daniell'sches Element, einschaltet. Es ist dann, so lange die Erdleitung geschlossen ist, das Electrometer in Ruhe und bleibt es auch nach Unterbrechung derselben; sobald aber die Platten geöffnet oder die zuerst geöffneten geschlossen werden, zeigt sich mit ausserordentlicher Präcission der erwartete Ausschlag. Derselbe betrug im vorliegenden Falle beim Oeffnen $-10{,}0$, beim Schliessen $+12{,}0$ Scalentheile, ganz in Uebereinstimmung mit obiger Berechnung. Das Daniell war dabei so geschaltet, dass sein positiver Pol mit den Platten in Verbindung war.

Es wurde noch bei einer geänderten Capacität und Empfindlichkeit des Electrometers beobachtet, doch konnte auch dabei keine Spur des gesuchten Effectes entdeckt werden; die Constanten waren dabei folgende: $D = 130$, $C_1 = 1$, $C_2 = 0{,}18$ (bei geschlossenen Platten), $n = 1{,}8$. Setzt man

hier $V_2 = 130$, so hätten die Ausschläge beim Oeffnen, resp. Schliessen der Platten sein sollen: $-14,4$ und $+15,6$. Beim Einschalten eines Daniells, wie im Vorhergehenden wurden auch thatsächlich die Ausschläge $-14,0$ und $+15,0$ beobachtet.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich somit mit Sicherheit, dass die Potentiale der mit der Erde verbundenen Substanzen Graphit, Kupfer und Stanniol sich nicht um mehr als 0,02, wahrscheinlich nicht um 0,01 Daniell unterscheiden; jene electromotorischen Kräfte, welche die Contacttheorie zur Erklärung des Volta'schen Fundamentalversuches heranzieht, müssen daher als nicht existirend betrachtet werden.

Um bei etwaigen künftigen Wiederholungen derartiger Versuche vor einer sehr energischen Fehlerquelle zu warnen, theile ich noch einige Resultate mit, die an einem Paar Zinkplatten (aus demselben Stück geschnitten) erhalten wurden. Es ist klar, dass, wenn die beiden Platten eines Paares nicht identisch sind, sodass beim Oeffnen der entsprechende Volta'sche Effect auftritt, dieser sich doch am Electrometer nicht wird bemerkbar machen, da die positiven und negativen Ladungen der beiden Platten sich durch den Verbindungsdraht ausgleichen; das ist ja eben der Zweck dieses Drahtes. Es wurde auch thatsächlich bei Combination einer Graphit- und einer Kupferplatte weder beim Oeffnen, noch beim Schliessen eine Bewegung des Electrometers wahrgenommen.

Anders verhält sich die Sache, wenn man Platten aus Zink oder aus noch leichter oxydirbaren Metallen verwendet. Es ist schon längst bekannt, dass es nicht möglich ist, zwei Zink- oder Messingplatten von so gleichem Potential herzustellen, dass dieselben, zu einem Condensator vereinigt nicht entgegengesetzte Ladungen annehmen würden. Auf diesem Umstande beruht ja unter anderem die Wirkung des allgemein verwendeten Replenishers von Thomson, sowie die von R. Kohlrausch studirte sogenannte Parteilichkeit des Condensators. Was aber vielleicht nicht so allgemein bekannt ist, das ist der Umstand, dass z. B. bei einem Zinkplattencondensator der die beiden Platten verbindende Draht nicht vollständig vor dieser Wirkung schützt.

Dass diese Wirkung durch Electrisirung gut isolirender Oberflächenschichten (Oxyde) hervorgerufen wird, darüber kann kein Zweifel sein; denn es gelingt nicht, dieselben durch metallische Ableitung zu beseitigen. Bei dem in Rede stehenden Versuche rührte dieselbe vermuthlich von der geringen Reibung her, mit welcher das Aufsetzen und Abheben der Platten nothwendig verbunden ist, und es genügt eine einmalige derartige Reibung, um die Platten für lange Zeit unbrauchbar zu machen. Ein vollständiges Amalgamiren der Platten erwies sich als fruchtlos.

War ein derartiges Paar Zinkplatten mit dem Electrometer verbunden, so zeigte letzteres beim Oeffnen der Platten einen an Grösse sehr unregelmässigen Ausschlag (5—20 Scalentheile), über dessen Provenienz jedoch nicht der leiseste Zweifel sein konnte. Wäre derselbe der von der Contacttheorie geforderte gewesen, so hätten natürlich die beiden miteinander verbundenen Platten dasselbe Potential zeigen müssen; der Ausschlag ging aber sofort in die entgegengesetzte Richtung über, wenn die Electrometerleitung an die andere Platte angelegt wurde. Er war daher die Folge einer Induction von Seiten electrisirter Isolatoren auf die Electrometerleitung. Zu bemerken ist noch, dass diese Doppelseitigkeit des Ausschlages immer vorhanden war, wenn ein solcher überhaupt eintrat. Es liess sich auch ermitteln, dass nur die obere, mit der isolirenden Handhabe versehenen Platte dauernd electrisirt war, indem die untere Zinkplatte, z. B. mit einer Kupferplatte combinirt, nach Abblendung des Volta'schen Effectes durch den Verbindungsdraht und nach dem Abheben keinerlei Ausschlag am Electrometer erzeugte.

Es folgt daraus, wie ja übrigens schon zur Genüge bekannt ist, dass man Stücke von Messing oder Zink nicht ohne weiteres als Körper gleichen Potentials ansehen darf, sondern dass man auf die oft sehr wechselnden Electrisirungen ihrer Oberflächen Rücksicht nehmen muss. Es sind z. B. scheinbare Potentialdifferenzen bis zu 0,1 Daniell zwischen den Platten eines Messingcondensators nichts Seltenes; nur kann man sie in der Regel vernachlässigen, was jedoch nicht

mehr angeht, wenn der ganze zu beobachtende Effect von derselben Grössenordnung ist.

Es ist dies der Grund, warum ich sowohl bei den vorstehenden als bei den eingangs erwähnten Versuchen vom Jahre 1882 von der Benutzung des Zinks Umgang genommen habe.[1])

Ich komme nun zur Besprechung der schon erwähnten Versuche des Hrn. Uljanin, die sich nach dem Vorausgegangenen sehr kurz fassen lässt.

Nachdem Hr. Uljanin meine Versuche vom Jahre 1882 mit Kupfer und Stanniol erwähnt hat, fährt derselbe fort: „Daraus schliesst Hr. Exner, dass ein zur Erde abgeleitetes Metall keine Ladung habe, und somit die Contacttheorie falsch sei. Dies wäre auch der Fall, wenn es sich wirklich so verhielte, wie Hr. Exner angibt. Jedenfalls ist sein Resultat so auffallend, dass ich auf Anrathen des Hrn. Prof. Kundt es unternahm, dieselben Versuche zu wiederholen."

Nach diesen Worten sollte man glauben, dass Herr Uljanin wenigstens einen der von mir angestellten Versuche wiederholt hat; dem ist jedoch nicht so. Die Versuche, die er im Folgenden mittheilt, sind weder mit Kupfer noch mit Stanniol, sondern ausschliesslich mit Messing

---

1) Ich will hier einen älteren Versuch erwähnen, der sich auf die Contactkraft zwischen Platin und Wasser (Seifenlösung) bezieht, und den ich bisher nicht publicirt habe, da ich anderweitig die Grösse dieser Kraft (mit Hülfe eines Platin-Wasser-Condensators) bestimmte. Dieselbe hat sich gleich Null ergeben, während man ihr gewöhnlich eine Grösse von 0,5 bis 1,0 Daniell beilegt. (Seither ist diese Grösse von S. Pagliani, Atti d. R. Acc. Torino **21.** 1886, gleichfalls mit dem Werthe Null bestimmt worden.)

Der betreffende Versuch war folgender: An die Stelle der Metallplatten der oben stehenden Experimente trat eine isolirte Seifenblase, die durch einen Platindraht mit dem Electrometer verbunden war; während die Erdleitung unterbrochen war, konnte sich die Seifenblase vollständig zusammenziehen, sodass ihre Capacität dabei vom Werthe C_2 auf Null sank. Das Electrometer zeigte keine Spur einer Ablenkung. Die Constanten des Versuches waren die folgenden: $D = 34{,}0$, $C_1 = 1$, $C_2 = 0{,}3$, $n = 0$; für eine Potentialdifferenz von der Grösse 1 D hätte somit ein Ausschlag von circa 10 Scalentheilen erfolgen sollen, während thatsächlich nicht der fünfzigste Theil davon zu beobachten war.

oder Zink angestellt, also gerade mit jenen Materialien, die aus den vorher erörterten Gründen unbrauchbar sind, und welche ich eben deshalb schon bei den Versuchen vom Jahre 1882 vermied. Ausserdem hat Hr. Uljanin seinen Versuchen eine solche Anordnung gegeben, dass der Effect der Fehlerquellen dadurch ein möglichst grosser wurde.

Hr. Uljanin beobachtete nämlich mit Messing- und Zinkcondensatoren; letzterer bestand aus zwei concentrischen Cylindern, von denen der äussere 62 cm Höhe und 40 cm Durchmesser besass. Die Distanz der beiden Flächen betrug 2 cm. Von diesem mächtigen Condensator war der innere Theil isolirt und mit dem Electrometer verbunden, der äussere, abgeleitete konnte beliebig gehoben oder über den inneren herabgelassen werden. Es zeigte sich nun ein Ausschlag bis zu 60 Theilstrichen, wenn nach Unterbrechung der Erdleitung des Electrometers der äussere Cylinder abgehoben wurde. Das ist der Versuch des Hrn. Uljanin.

Der beobachtete Ausschlag von 60 Theilstrichen wird von Hrn. Uljanin ohne weiteres als derjenige angesehen, der nach der Contacttheorie hätte eintreten müssen; es scheint aber nicht, dass er sich über die Richtigkeit dieser Voraussetzung irgendwie versicherte. Das schliesse ich aus dem Umstande, dass sich keinerlei Angabe über die Grösse des zu erwartenden Effectes in der Arbeit des Hrn. Uljanin findet, ja nicht einmal eine Andeutung hierüber, ob die Richtung des Ausschlages der Voraussetzung entsprach; leider ist eine derartige Controle auch nicht mehr möglich, da Hr. Uljanin weder eine Angabe über die Empfindlichkeit des Electrometers, noch über die Capacitäten von Cylinder und Electrometer, noch endlich über den Sinn des beobachteten Ausschlages macht.

Die Ursache des Ausschlages, den Hr. Uljanin beobachtet hat, liegt wohl auf der Hand; seine beiden Zinkcylinder hatten eben nicht das gleiche Potential, sie wirkten wie die Flügel eines Replenisher; und da er diesen Fehler, anstatt denselben durch Anbringung eines Verbindungsdrahtes

zu paralysiren, durch Anwendung eines Condensators noch möglichst verstärkte, so wird sein Resultat wohl niemand überraschen, der mit ähnlichen Versuchen vertraut ist.

Hr. Uljanin hat aber gar nicht untersucht, ob der Ausschlag nicht in einer Potentialdifferenz der Cylinder seinen Grund hatte[1]); hätte er den äusseren Cylinder vor dem Abheben isolirt und ihn nach dem Abheben am Electrometer geprüft, so würde er ihn stets entgegengesetzt electrisch gefunden haben wie den inneren. Wäre der Ausschlag aber eine Folge der Contactwirkung gewesen, so hätte der äussere Cylinder unelectrisch bleiben müssen. Die letztere Probe zum mindesten hätte Hr. Uljanin machen müssen, um sicher zu sein, nicht blos aus Fehlerquellen zu schöpfen.

Wenn Hr. Uljanin mit den Worten schliesst: „Und so scheint mir dieser Versuch nicht nur keinen Beweis gegen die Contacttheorie, sondern sogar einen sehr schönen für die Richtigkeit derselben zu liefern,“ so kann ich dem nach dem Vorangegangenen durchaus nicht zustimmen. Ich halte dafür, dass der Versuch des Hrn. Uljanin durchaus nichts Neues lehrt, sondern auf längst bekannte Fehlerquellen zurückzuführen ist, dass dagegen aus meinen Versuchen die Unhaltbarkeit der Contacttheorie insolange folgt, als sich nicht noch eine andere Erklärung oder eine experimentelle Widerlegung derselben findet; deshalb scheint es mir sehr wünschenswerth, dass derartige Untersuchungen, womöglich mit besseren Mitteln, auch von anderer Seite wiederholt werden.

Was die Anhänger der Contacttheorie nachzuweisen hätten, das wäre, dass ein isolirtes, vorher abgeleitetes Metall durch Aenderung seiner Capacität electrisch wird; die einfachste Versuchsanordnung wäre wohl die von mir gewählte

1) Das muss um so mehr überraschen, als Hr. Uljanin später die Differenz Zn | Cu bestimmte, indem er über einen Kupfercylinder einen solchen aus Zink stülpte und zwischen beide einen solchen Bruchtheil eines Daniells einschaltete, dass beim Aufheben kein Ausschlag erfolgte. Auf gleiche Weise hätte die Potentialdifferenz der beiden Zinkcylinder bestimmt werden können.

mit zwei aufeinander gelegten identischen Platten, die zur Abblendung des Volta'schen Effectes dauernd durch einen Draht verbunden sind. Nach dem Oeffnen müssten beide Platten dieselbe Electrisirung zeigen.

IV. *Zur Theorie einiger Versuche des Hrn. F. Exner; von Wilhelm Hallwachs.*

§ 1.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) hat Hr. F. Exner Versuche gegen die Contacttheorie beschrieben, welche seine früheren auf denselben Gegenstand bezüglichen Beobachtungen[2]) stützen sollen. Bei der Theorie dieser Versuche ist ein Irrthum unterlaufen, welchen ich im Folgendem klar legen möchte. Hr. Exner nimmt nämlich an, dass ein Metallkörper, welcher sich in einer abgeleiteten, metallischen Hülle auf dem Potential V befindet, dieselbe Ladung annehme, wie ein gleicher, ganz frei, unter Ausschluss jeder Influenzwirkung, aufgestellter Körper, wenn er ebenfalls auf dem Potential V erhalten wird.

Diese Annahme widerspricht der Potentialtheorie, nach welcher z. B. ein Metallkörper, der sich auf gleichem Potential V' befindet wie die umgebende Hülle, überhaupt keine Ladung aufnimmt, während nach der Entfernung der Hülle und freier Aufstellung des Körpers eine Ladung CV' vorhanden ist, falls der Körper von der Capacität C auf dem Potential V' erhalten wird.

Dass Hr. Exner diese Annahme der Theorie seiner Versuche zu Grunde gelegt hat, ergibt sich z. B. aus folgenden Stellen seiner Abhandlung. „Das Princip der Messung war das folgende: mit dem Messquadranten des Electrometers, dessen Capacität C_1 sei, ist ein Metallkörper von der Capacität C_2 in dauernder metallischer Verbindung;

1) F. Exner, Wien. Ber. **95.** p. 595. 1887. (s. die vorhergehende Abhandlung in diesem Heft. Die Red.)

2) F. Exner, Wien. Ber. **86.** p. 551. 1882.

das ganze System ist gut isolirt und kann an einem Punkte des Verbindungsdrahtes von Electrometer und Metallkörper mittelst eines Contactschlüssels zur Erde abgeleitet werden, diese Verbindung ist für gewöhnlich hergestellt. In diesem Zustande hat das Electrometer das Potential V_1 und der Körper V_2; V_1 und V_2 sind die natürlichen Potentiale der Metalle, aus denen die betreffenden Theile bestehen, das Electrometer hat daher seine Ruhelage." Nun fährt Hr. Exner weiter fort: „die respectiven Ladungen von Electrometer und Körper sind $M_1 = V_1 C_1$ und $M_2 = V_2 C_2$."

Gegen die darauf folgende Rechnung lässt sich, wenn man diesen Satz als richtig anerkennt, nichts weiter einwenden. Auf der folgenden Seite findet sich indess die Bemerkung: „die Zuleitungsdrähte, sowie der Schlüssel und die Versuchskörper befanden sich sämmtlich in metallischen, abgeleiteten Gehäusen" ..... Unter diesen Verhältnissen ist die Ladung M_2 des Versuchskörpers nicht gleich $C_2 V_2$, wie Hr. Exner annimmt, sondern:

$$M_2 = c_2 (V \mid E - H \mid E) = c_2 V \mid H,$$

wo H das Potential der Metallhülle ist. Unter c_2 ist, um einen kurzen Ausdruck zu gebrauchen, die Capacität des Versuchskörpers gegen die Hülle zu verstehen, d. h. es bedeutet c_2 diejenige Ladung, welche der Versuchskörper aufnimmt, falls er selbst auf dem Potential Eins, die Hülle aber auf dem Potential Null erhalten wird.

Zum Nachweis, dass Hr. Exner unter C_2 die Capacität des freien Versuchskörpers versteht, möge folgende Stelle dienen: „Was die Versuchskörper anlangt, so bestanden dieselben aus Kreisplatten von 25 cm Durchmesser, je zwei aus gleichem Material. Die untere von einem derartigen Plattenpaare ruhte horizontal auf drei isolirenden Füssen und war dauernd mit dem Electrometer verbunden; auf ihr lag direct die zweite, und konnte mittelst eines isolirenden Stieles auf ca. 15 cm gehoben werden. Beide Platten sind ausserdem durch einen feinen Draht dauernd miteinander in metallischer Schliessung. Da die Platten nur sehr geringe Dicke hatten, so wird bei dem Aufheben der oberen die

Capacität des Versuchskörpers ungefähr verdoppelt; es wäre leicht, Anordnungen zu treffen, bei denen die Aenderung der Capacität eine noch bedeutendere ist, ich bin jedoch bei dieser einfachen Art stehen geblieben, da dieselbe sich als genügend erwies." Der fettgedruckte Satz ist nur richtig für den Fall, dass die Kreisplatten frei aufgestellt sind, resp. die Hülle sehr gross ist. Dass Hr. Exner diesen Fall auch beim Niederschreiben des Satzes speciell im Auge hatte, geht aus der Begründung: „da die Platten sehr geringe Dicke hatten", hervor. Für den Fall freier Kreisplatten kommt es in der That in erster Linie darauf an, dass die Platten dünn sind, wenn die Capacität sich bei der Entfernung der Platten voneinander nahezu verdoppeln soll. Befinden sich aber die Platten in einer metallischen Hülle, wie bei Hrn. Exner, so hängt die Capacität derselben von der Configuration des ganzen Systems aus Körper und Hülle ab, also in hervorragender Weise von der Lage des Körpers gegen die Hülle. Die Dicke kommt nur insoweit in Betracht, als sie auf die Configuration einen Einfluss hat. Bei einem und demselben System von Kreisplatten und der nämlichen relativen Endlage derselben kann man immer eine Hülle construiren, die eine beliebig vorgeschriebene Aenderung der Capacität des Systems bei der Trennung zur Folge hat, ganz unabhängig davon, welche Dicke die Platten besitzen. Unter geeigneten Verhältnissen kann die Capacität dann auch von 1 auf 1,8 steigen, wie es bei den Versuchen des Hrn. Exner der Fall gewesen zu sein scheint. Wenigstens ist zu vermuthen, dass die Capacitätsbestimmungen p. 599 vorgenommen wurden, während sich der Versuchskörper in der Hülle befand, und dann stellen sie die Capacitäten des Körpers in seinen beiden Anordnungen gegen die Hülle dar.

§ 2. Theorie des Versuches von Hrn. Exner.

Nachdem so erwiesen worden ist, dass Hrn. Exner in der theoretischen Auffassung seines Versuches ein Irrthum unterlaufen ist, möge im Folgenden die Theorie desselben, wie sie sich auf Grund der Potentialtheorie ergibt, entwickelt werden.

Der Versuchskörper K befinde sich in einer abgeleiteten Hülle H; zu Anfang sei K und das eine Quadrantenpaar des Electrometers zur Erde abgeleitet. Dann ist die ganze Ladung E_1 auf dem Quadrantenpaare, wenn der Deutlichkeit wegen auch diejenigen Theile derselben mit aufgeführt werden, deren Wirkung sich bei den gegenwärtigen Versuchen heraushebt:

$$E_1 = pN + c_1 M \mid E + r Q_2 + s H,$$

wo N, Q_2 und H die Potentiale der Nadel, des zweiten Quadrantenpaares und der Hülle sind, p, r und s die Vertheilungscoëfficienten zwischen diesen Körpern und dem ersten Quadrantenpaar bezeichnen. c_1 bedeutet die Capacität des letzteren, d. h. diejenige Ladung, welche es aufnehmen würde, falls es sich auf dem Potential Eins befände, während alle umliegenden Körper: Nadel, Hülle und zweites Quadrantenpaar das Potential Null hätten. $M \mid E$ ist das Potential des Quadranten gegen denjenigen Punkt der Wasser- oder Gasleitung, von welchem aus wir bei dieser Rechnung die Potentiale zählen.

Der Versuchskörper hat gegen diesen Punkt das Potential $K \mid E$, seine Capacität gegen die Hülle sei c_2, das Potential der letzteren gegen den Anfangspunkt $H \mid E$; dann nimmt der Körper bei der Ableitung zur Erde die Ladung E_2 auf:

$$E_2 = c_2 [K \mid E - H \mid E] = c_2 K \mid H.$$

Die Erdleitung wird nun entfernt und die Capacität des Versuchskörpers auf nc_2 gebracht. Der letztere nimmt das Potential V_2' an und erhält die Ladung E_2', während sich auf dem Quadranten die Electricitätsmenge E_1' verbreitet. Wir erhalten:

$$E_2' = nc_2 [V_2' - H \mid E].$$

Die Aenderung der Ladung des Quadranten hat eine Ablenkung $\Delta\vartheta$ zur Folge, welche eine Aenderung der Capacität c_1 und des Vertheilungscoëfficienten p bewirkt; diese erhalten die Werthe c_1' und p', sodass:

$$E_1' = p' N + c_1' Q_1' + r Q_2 + s H$$

wird, wenn wir mit Q_1' das neue Potential des Quadranten bezeichnen.

Unter den im Vorhergehenden eingeführten Grössen bestehen folgende Beziehungen. Erstens wird wegen der Isolation des Versuchssystems dessen Ladung nicht geändert:

$$(1) \qquad E_1 + E_2 = E_1' + E_2'.$$

Zweitens bleibt die Potentialdifferenz zwischen Versuchskörper und Messingquadrant dieselbe:

$$(2) \qquad K \mid E - M \mid E = V_2' - Q_1'.$$

Drittens sind die Aenderungen von p und c entgegengesetzt gleich und den Ablenkungen $\varDelta\vartheta$ proportional:

$$(3) \qquad c_1' = c_1 + k\varDelta\vartheta; \qquad p' = p - k\varDelta\vartheta.$$

Führt man die Werthe der verschiedenen Ladungen E in die Gl. (1) ein, eliminirt V_2' mit Hülfe von (2), sowie c_1' und p' mittelst der unter (3) gegebenen Beziehungen, so ergibt sich:

$$(4) \quad (Q_1' - M \mid E)(nc_2 + c_1) = c_2(1-n) K \mid H + k\varDelta\vartheta\,[N - Q_1'],$$

wo in der letzten Klammer Q_1' gegen N vernachlässigt werden darf.

Zwischen der Potentialänderung:

$$(5) \qquad \varDelta P' = Q_1' - M \mid E$$

auf dem Quadranten und der Ablenkung $\varDelta\vartheta$ besteht, wenn wir Correctionsgrössen vernachlässigen, die Gleichung:

$$(6) \qquad \varDelta\vartheta = -\varkappa^2 N (Q_1' - M \mid E),$$

wenn $\varkappa^2$ eine positive Constante bedeutet, und die Werthe $\varDelta\vartheta$ dann als positiv betrachtet werden, wenn die Nadel sich mehr in den Quadranten Q_1 schiebt.

Führen wir (5) und (6) in die Gl. (4) ein, so ergibt sich:

$$(7) \qquad \varDelta P'\left(1 + \frac{k\varkappa^2}{c_1 + nc_2} N^2\right) = \frac{c_2 - nc_2}{c_1 + nc_2} K \mid H.$$

Um eine leichtere Uebersicht zu erhalten, sollen die Bezeichnungen:

$$(8) \qquad \frac{k\varkappa^2}{nc_2 + c_1} N^2 = A^2 \quad \text{und} \quad \frac{c_2 - nc_2}{c_1 + nc_2} K \mid H = \varDelta P$$

eingeführt werden. $\varDelta P$ stellt die Potentialänderung auf dem Quadranten dar, wenn die Nadel in ihrer Anfangslage fest-

gehalten wird, sodass sich die Werthe c_1 und p nicht ändern. Wir erhalten:

$$\Delta P' = \frac{\Delta P}{1 + A^2}. \tag{9}$$

Diese Formel (9) mit den unter (8) gegebenen Erläuterungen muss an die Stelle der von Hrn. Exner aufgestellten (p. 597) treten, welche lautet:

$$d V_1 = V_2 C_2 \frac{1 - n}{n C_2 + C_1}.$$

Letztere unterscheidet sich, wenn man die Capacitäten C_2 richtig auffasst und den Factor $1/(1 + A^2)$ einstweilen unberücksichtigt lässt, von der Formel (9), specieller von dem unter (8) gegebenen Werth ΔP, wesentlich dadurch, dass an Stelle der Potentialdifferenz $K | H$ das Potential V_2 steht. Die Exner'sche Formel gibt also auch für den Fall, dass Hülle und Versuchskörper gleiches Potential V_2 haben, immer noch eine am Electrometer zu beobachtende Potentialänderung $d V_1$, während die Formeln (8) und (9) in diesem Fall, wo $K | H = 0$ ist, für ΔP den Werth Null liefern, dessen Richtigkeit auch direct übersehen werden kann.

Ehe wir uns an der Hand der gegebenen Theorie zu der Besprechung der Versuche des Hrn. Exner wenden, möge noch eine Angabe über den numerischen Werth des Divisors $1 + A^2$ hier ihren Platz finden. Derselbe dürfte bei Anwendung eines der im Gebrauch befindlichen Quadrantelectrometer nicht unter 1,2 zu bringen sein; er kann aber bei sehr empfindlichen Instrumenten selbst bis auf 10 steigen. Bei Hrn. Exner mag derselbe vielleicht etwa 1,2 bis 4 betragen haben, zu einer genaueren Schätzung fehlen die Daten.

§ 3. Kritik der Exner'schen Versuche.

Hr. Exner hat durch seine Versuche nachzuweisen beabsichtigt, dass ein mit der Erde verbundener Metallkörper unter Umständen eine Ladung, wie sie von der Contacttheorie gefordert wird, nicht aufweist. Dies sollte aus Beobachtungen hervorgehen, bei welchen die Ladung eines isolirten, vorher zur Erde abgeleiteten Körpers durch Capacitätsänderung nicht erkennbar gemacht werden konnte. Indess war die

Anordnung dieser Versuche in allen Fällen so gewählt, dass auf Grund der Entwickelungen des vorigen Paragraphen ihr Ergebniss entweder unmittelbar aus der Contacttheorie folgt, oder aber in directem Widerspruch steht mit der Erfahrung, dass ein aus zwei Metallen bestehendes System, z. B. ein Condensator, eine Ladung aufnimmt, wenn beide Metalle zur Erde abgeleitet werden, eine Thatsache, von der sich Hr. Exner selbst durch Versuche überzeugt hat, wie er in seiner neuen Abhandlung [1]) ausdrücklich anerkennt. Diejenigen dieser Ladungen, welche in dem speciellen Fall auftreten, wo ein Metall von einem anderen umhüllt wird, habe ich vor kurzem zur Bestimmung der Contactpotentialdifferenzen benutzt [2]), ihr Vorhandensein ist also auch für diese specielle Anordnung noch besonders nachgewiesen. Da, wo der erwähnte Widerspruch auftritt, muss also untersucht werden, welche Nebenumstände die Versuche des Hrn. Exner erklären könnten.

Die im Vorigen ausgesprochene Ansicht findet in folgenden Betrachtungen ihre Begründung. Hr. Exner hat nicht angegeben, aus welchem Metall die von ihm angewendeten Hüllen bestanden, wir müssen daher die beiden Fälle ins Auge fassen, dass dieselben aus dem nämlichen oder aus einem anderen Metall wie die Versuchskörper, aus Sn, Cu oder C gefertigt waren.

Da man solche Hüllen meist aus Stanniol herstellt [3]), könnte das erstere leicht bei den Versuchen mit Sn stattgefunden haben. Dann wäre, gleiche Oberflächenbeschaffenheit vorausgesetzt, in der zweiten Formel (8) $K|H = 0$ zu setzen. Eine Potentialänderung ΔP oder $\Delta P'$ hätte also nicht beobachtet werden dürfen: ein Metall nimmt innerhalb einer leitenden Hülle von gleichem Potential ja niemals eine Ladung auf, ändert dieselbe also auch nicht, wenn seine Capacität, während es in der Hülle bleibt, wechselt. Wo

1) F. Exner, Wien. Ber. **95.** II. p. 595. 601. 604. 1887.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 1. 1886; siehe ferner W. v. Uljanin, Wied. Ann. **30.** p. 703. 1887.

3) Hr. Exner hat dies früher auch gethan; Wien. Ber. **86.** II. p. 555. 1882.

also bei Hrn. Exner eine entsprechende Anordnung vorlag, wird sein Ergebniss von der Contacttheorie gefordert.

Der zweite Fall, der vielleicht bei den Versuchen mit Cu und C eintrat, verlangt für $K \mid H$ in der zweiten Formel (8) auch nach der Ansicht des Hrn. Exner den Werth der Contactpotentialdifferenz der beiden Metalle. Dieser beträgt z. B. für Cu | Sn mit reiner Oberfläche etwa $-0,5$ Volt, sodass sich unter Benutzung der von Hrn. Exner angegebenen Werthe: $c_1 = 1$; $c_2 = 0,35$ und $u = 1,8$ für $\Delta P'$ ergeben würde:

$$\Delta P' = \frac{0,085}{1 + A^2},$$

sodass an dem Electrometer, welches für einen Daniell theils 61, theils 130 Scalentheile ergab, ein Ausschlag von 4—1 oder 9—3 Scalentheilen hätte beobachtet werden müssen, wenn man annimmt, dass $1 + A^2$ zwischen 1,2 und 4 gelegen hat.

Zur Erklärung, warum diese Ausschläge, welche, wie bemerkt, jede Theorie der Electricitätserregung fordern muss, von Hrn. Exner nicht beobachtet wurden, kann ich ohne genauere Kenntniss der Versuchsanordnung nur einen Umstand anführen: die Abhängigkeit der Contactpotentiale von der Oberflächenbeschaffenheit. Die Metalle ändern, wenn sie zuerst frisch geputzt sind, mit der Zeit allmählich ihre Contactpotentiale, werden negativer, soweit mir darüber Beobachtungen bekannt sind. So kann z. B. Al | Messing, wenn die Substanzen eine alte Oberfläche haben, 0,1 Volt betragen und, sobald das Aluminium geputzt wird, auf 0,94 Volt ansteigen.[1]) Da nun Hr. Exner nichts darüber bemerkt, dass seine Hüllen innen blank geputzt wurden, so könnten immerhin die Werthe $K \mid H$, auch wenn die Hüllen nicht aus gleichem Material wie die Versuchskörper bestanden, vielleicht auf sehr kleine Werthe herabgesunken sein, insbesondere ist dies für Sn | Cu leicht möglich. Da nun die Ausschläge ohnedies nicht besonders gross werden und um so kleiner ausfallen müssen, je grösser der Divisor $(1 + A^2)$ wird, so hätten sie immerhin Hrn. Exner entgangen sein können.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**. p. 12. 1886.

zumal, wenn das Electrometer wie bei einer früheren Gelegenheit infolge unvermeidlicher Erschütterungen unregelmässige Ausschläge von 0,5 bis 1,5 Scalentheilen geben konnte.[1])

§ 4. Besprechung früherer Versuche des Hrn. Exner.

Im Folgenden möge noch nachgewiesen werden, dass zwei Versuche, welche Hr. Exner früher in gleicher Absicht wie die bisher besprochenen angestellt hat[1]), unter so complicirten Bedingungen abgelaufen sind, dass sich über das theoretisch zu fordernde Ergebniss derselben keine sichere Entscheidung treffen lässt. Ausserdem konnte bei denselben eine Vorsichtsmassregel nicht getroffen werden, welche Hr. Exner selbst in der letzten Abhandlung als unerlässlich bei derartigen Versuchen erwähnt.

Bei dem einen der beiden Versuche befand sich ein isolirt aufgehängtes Stanniolblatt zunächst innerhalb eines zur Erde abgeleiteten Stanniolgehäuses und stand mit der Erde in leitender Verbindung. Letztere nahm man ab, verband das Blatt mit dem Electrometer und entfernte die Hülle, wobei keine Ablenkung am Electrometer beobachtet wurde. Die Verwickelung, welche hier eintritt, besteht darin, dass sich das Blatt zuletzt frei im Zimmer, d. h. in einer Hülle befindet, über deren electrisches Verhalten sich mit Bestimmtheit nichts aussagen lässt. Fände der Versuch in einem Zimmer statt, dessen Innenfläche überall mit abgeleitetem Stanniol beklebt wäre, so würde, wenn man von Influenzwirkungen durch fremde Electricität im Zimmer absieht, nach § 3 die Contacttheorie fordern, dass das Electrometer in Ruhe bleibt. Wäre eine Belegung mit Cu-Blech vorhanden, so müsste bei genügend empfindlicher Anordnung des Versuches erfahrungsgemäss ein Ausschlag eintreten. Derselbe würde einer Potentialerhöhung $\varDelta V'$ entsprechen:

$$\varDelta V' = \frac{1}{1+A^2} \frac{C_H K \mid H - C_Z K \mid Cu}{c_1 + C_Z},$$

wo H und Z sich auf die Stanniolhülle und das Zimmer beziehen, die anderen Grössen ihre frühere Bedeutung haben.

---

1) F. Exner, Wien. Ber. **86.** II. p. 554. 1882.

Die Formel ergibt, dass unter diesen Verhältnissen der Versuch über die Grösse $K|$Erde nichts lehren könnte.

Würde dagegen in einem aus vollkommenen Isolatoren, auf freiem Felde errichteten Gemache gearbeitet, so erhielte man eine Potentialänderung $\Delta V''$:

$$\Delta V'' = \frac{1}{1+A^2}\frac{C_H K|H - C K|E}{c_1 + C},$$

wo C gleich der Capacität des freien Versuchskörpers ist. $K|H$ liesse sich leicht so klein machen, dass der Versuch unter diesen Verhältnissen, wenn man von störenden Influenzwirkungen absieht, über die Grösse $K|E$ sicheren Aufschluss zu geben vermöchte.

Was geschehen muss, wenn die Hülle durch Wände, Decke und Fussboden eines gewöhnlichen Zimmers gebildet werden, lässt sich wegen der verwickelten stofflichen Beschaffenheit derselben nicht mit Sicherheit sagen. Im allgemeinen dürften dann die Verhältnisse vielleicht etwa nahezu so zu betrachten sein, als ob die Hülle ein zur Erde abgeleiteter Leiter wäre. Ob also der Versuch des Hrn. Exner, welcher im Zimmer angestellt wurde, einen Einwurf gegen die Contacttheorie begründen kann, lässt sich nicht entscheiden und mit einiger Wahrscheinlichkeit sogar bezweifeln.

Es bliebe daher nur übrig, den Versuch im Freien, wohl durch eine nichtleitende Hülle geschützt, anzustellen. Dieses auszuführen, lag mir bei Gelegenheit meiner Arbeit über eine Methode zur Bestimmung von Contactpotentialdifferenzen nahe. Indess stand ich davon ab, weil fremde Einflüsse, nämlich die atmosphärische Electricität sowie unvermeidliche Ladungen der nichtleitenden Hülle selbst, sowie der darin befindlichen Körper einen Erfolg der zarten Versuche unwahrscheinlich erscheinen liessen. Wenn man denselben begegnen will, dann müssen sich die Versuchssysteme ständig „in metallischen abgeleiteten Gehäusen befinden, eine Vorsicht, die bei derartigen Versuchen unerlässlich ist“.[1]) Leider kann dieser Forderung nicht genügt werden, wenn der Versuch des Hrn. Exner so angeordnet werden soll, dass er

1) F. Exner, Wien. Ber. 95. p. 596. 1887.

überhaupt zur Entscheidung der Frage etwas beitragen kann, ob ein Metall, welches sich in Verbindung mit der Erde befindet, die nach der Contacttheorie zu fordernde Ladung unter Umständen vielleicht nicht enthält. Setzt man die Versuchskörper in Hüllen, so kann immer nur eine Bestätigung des Erfahrungssatzes gewonnen werden, dass eine Ladung auftritt, falls der Körper selbst und die aus anderem Metall bestehende Hülle zur Erde abgeleitet sind, und dass eine solche Ladung ausbleibt, wenn die Hülle aus demselben Metall, mit gleicher Oberflächenbeschaffenheit auf der Innenseite, hergestellt worden ist.

Diese Bemerkungen über den Einfluss der Beschaffenheit der Hüllen sowohl, als auch die Ausführungen des § 3 finden in leicht zu übersehender Weise auch auf den ersten Versuch des Hrn. Exner, denjenigen mit dem Stanniolrouleau, Anwendung. Auch dieser kann also leider eine Entscheidung zwischen der chemischen und der Contacttheorie nicht herbeiführen.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig, Juni 1887.

V. *Ueber die Electricitätsentwickelung bei der Tröpfchenreibung;*

von Julius Elster und Hans Geitel.

(Hierzu Taf. I Fig. 2.)

§ 1. Einleitung.

An Experimentaluntersuchungen über die Electricitätserregung bei der Reibung feinzertheilter Flüssigkeiten an festen Körpern liegen aus neuerer Zeit die von Hoppe[1]) und Sohncke[2]) vor, die im wesentlichen als Wiederholungen und Bestätigungen der älteren Faraday'schen[3]) Versuche gelten können. Die Methode dieser Experimentatoren be-

1) Hoppe, Deutsche meteorologische Zeitschr. p. 1 u. 100. 1885.
2) Sohncke Wied. Ann. 28. p. 550. 1886.
3) Faraday, Pogg. Ann. 60. p. 330. 1843.

steht darin, einen Strom feuchter Luft unter stärkerem Drucke gegen isolirt feste Körper zu leiten; die bei der Entspannung sich bildenden Nebeltröpfchen reiben sich an den letzteren, und die bei diesem Vorgange entwickelte Electricität kann electroskopisch beobachtet werden. Sohncke hat speciell die Electricitätserregung studirt, die bei Anwendung von Eis als geriebenem Körper eintritt, und dabei die Beobachtungen Faraday's, betreffend die positive Electrisirung des Eises, bestätigt gefunden.

Sämmtliche Beobachter — und auch wir haben uns davon überzeugt — stimmen darin überein, dass diese Versuche eine besondere Vorsicht erfordern, wenn sie unter sich widerspruchsfreie Resultate geben sollen. Die von Faraday hierfür gegebene Erklärung, dass die geringsten Spuren von Fett in der Ausströmungsöffnung zur Folge haben würden, dass jedes Nebeltröpfchen sich mit einer Fettschicht überzieht und demnach bei der Reibung selbst wie ein Fetttröpfchen wirken wird, scheint das Richtige zu treffen. Das durch Condensation bei der Ausströmung gebildete Wasserquantum ist eben ein so geringes, dass zu seiner Verunreinigung schon ganz verschwindende Mengen von Fett hinreichen.

Es ist deshalb wohl nicht ohne Interesse, die Versuche über die Electricitätserregung bei der Tröpfchenreibung unter Verwendung einer anderen Methode auszuführen, die wenigstens von der oben genannten Fehlerquelle freizuhalten ist. Allerdings tritt statt derselben eine andere, und zwar recht erhebliche ein, aber es gelingt doch wenigstens, diejenigen Versuche, bei denen dieselbe störend wirken kann, mit Sicherheit von solchen zu trennen, deren Zuverlässigkeit von ihr nicht beeinträchtigt wird. Es möge verstattet sein, dieselbe im Folgenden darzulegen.

§ 2. Fehlerquelle.

Wir benutzten zur Erzeugung einer Wolke feinen Wasserdunstes Zerstäuber verschiedenster Form, die mittelst eines Kautschukgebläses in Thätigkeit gesetzt werden konnten. Letzteres war erforderlichen Falles mit einem grossen, als Windkessel wirkenden und mit Manometer versehenem Glas-

gefäss zu verbinden, wenn es auf Constanthaltung des Druckes ankam.

Stellt man nun mittelst eines zur Erde abgeleiteten Zerstäubers eine Staubwolke destillirten Wassers dar und führt in dieselbe isolirte Auffangeplatten ein, die man mit einem Thomson'schen Quadrantelectrometer verbindet (Empfindlichkeit 1 Normaldaniell = 20 Scalentheile), so beobachtet man ausnahmlos das Auftreten electrischer Erregungen. Indessen sind diese so erhaltenen Resultate höchst schwankender Natur. Verwendet man z. B. eine metallene Auffangeplatte und prüft ihre Electrisirung zu verschiedenen Zeiten unter scheinbar fast unveränderten Bedingungen, so erhält man häufig total widersprechende Ergebnisse, selbst das Vorzeichen der Electrisirung zeigt sich als veränderlich.

In der That ist schon von vornherein zu übersehen, dass bei der angegebenen Versuchsanordnung verschiedenartige Wirkungen einander durchdringen müssen. Die beobachtete Electricitätserregung kann ihren Sitz haben: 1) im Zerstäuber, respective an dessen Ausströmungsöffnung, 2) auf dem Wege zwischen Zerstäuber und der Auffangeplatte, also in der Luft, 3) auf der Auffangeplatte.

Von diesen Möglichkeiten darf die zweite wohl nach dem Vorgange Faraday's ausgeschlossen werden, da in keinem Falle eine Electrisirung der Luft von gewöhnlicher Temperatur durch Reibung an festen oder flüssigen Körpern beobachtet ist.

Bei der etwaigen Electricitätserregung im Zerstäuber, resp. an dessen Mündung, liegt es am nächsten, an Reibungsvorgänge zu denken. Letztere lassen sich jedenfalls stark vermindern, indem man einen freien Wasserstrahl durch einen seitlich darauf gerichteten, kräftigen Luftstrom in eine Staubwolke auflöst, in welche man dann die isolirte Auffangeplatte einführt. Aber selbst durch diese Vorsichtsmassregel wird dem obengenannten Versuche sein schwankender Charakter nicht genommen.

Man überzeugt sich leicht, dass es im wesentlichen Influenzwirkungen sind, die man bei dieser Versuchsanordnung beobachtet. Ein der Zerstäubungsstelle genäherter positiv

electrischer Körper lässt sofort das Electrometer mit negativer Electricität, ein negativ electrischer mit positiver Electricität ausschlagen. In der That erkennt man leicht, dass unser Apparat nichts anderes als einen Thomson'schen Waterdropping collector darstellt, und zwar wegen der ungemein grossen Zahl der an der Zerstäubungsstelle sich bildenden Tröpfchen einen solchen von der empfindlichsten Art. Jedes Tröpfchen verlässt diese Stelle mit Influenzelectricität zweiter Art beladen, um dieselbe der Auffangeplatte zuzutragen. Die Ladung der letzteren muss so lange steigen, bis die von ihr ausgehende Influenz die der genäherten electrischen Masse aufhebt. Ist die Auffangeplatte im Vergleich mit der influenzirenden Masse fern von der Auflösungsstelle, so wird ihre Ladung demnach — infolge der schnellen Abnahme der electrischen Fernewirkung — einen sehr hohen Betrag erreichen müssen, der in der Regel mittelst eines Quadrantelectrometers von der oben genannten Empfindlichkeit nicht mehr zu messen ist. Nun sind aber influenzirende Körper, selbst bei grösster Sorgfalt, aus dem Arbeitsraum des Experimentators nicht zu entfernen, der in der Luft schwebende Staub scheint besonders störend einzuwirken.

Es dürfte hiermit die Erklärung der schwankenden Resultate der Versuche gegeben sein und damit auch das Urtheil über sie, dass dieselben nämlich in dieser Form für die Entscheidung der Frage nach der Electricitätserregung bei der Tröpfchenreibung als werthlos anzusehen sind.

Gesetzt aber auch, es gelänge, die einzelnen Tröpfchen des zerstäubten Strahls in völlig unelectrischem Zustande mit der Auffangeplatte zusammentreffen zu lassen, so würde eine electrische Erregung derselben trotzdem nicht nothwendig auf eine Reibung des Wassers an der Platte zurückzuführen sein. Die Voraussetzung des Versuches ist ja doch, dass eine theilweise Reflexion desselben an dem festen Körper stattfindet — in der That ist dies selbst bei benetzten Flächen der Fall[1]) —, aber damit sind auch wiederum die Bedingungen für die obengenannte Tropfensammlerwirkung gegeben

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 25. p. 129. 1885.

Ist eine positiv electrische Masse in der Nähe der Platte, so verlässt jedes Tröpfchen dieselbe bei der Reflexion beladen mit negativer Electricität und lässt sie in positiv electrischem Zustande zurück. Die am Electrometer gemessene Spannung nähert sich mit der Zeit einem Grenzwerth, der das Potential der influenzirenden Masse am Orte der Auffangeplatte darstellt. (Reibungsvorgänge sind dabei zunächst ausgeschlossen gedacht.) Man beachte demnach: Eine Influenz auf die Ausströmungsöffnung bewirkt eine Ladung der Auffangeplatte, deren Betrag abhängt von dem Verhältniss der Entfernungen zwischen der Mündung des Zerstäubers und der störenden Masse einerseits und der Auffangeplatte andererseits, und die in der Regel eine sehr hohe sein wird, eine Influenz auf die Auffangeplatte dagegen eine solche, die dem Potential der störenden Massen höchstens gleichkommt.

Der Einfluss der letzteren würde sich demnach durch besondere Messungen der electrischen Spannung an der Stelle der Auffangeplatte bestimmen. Es bliebe demnach die Forderung zu erfüllen, die Influenz auf die Ausströmungsöffnung auszuschliessen. Die Aufgabe ist am zweckmässigsten so zu formuliren: Es sollen die Versuchsresultate unabhängig werden von jeder electrischen Ladung, welche die Tröpfchen des zerstäubten Strahls beim Verlassen der Ausströmungsöffnung, sei es durch Influenz oder auch durch Reibung erhalten haben. Die vollständige Lösung dieser Aufgabe dürfte, soweit wir nach den Resultaten unserer Bemühungen schliessen dürfen, nicht möglich sein. Solche Methoden, die dem Ziele näher führen, erlauben wir uns im § 3 und 4 darzulegen.

Es möge bemerkt werden, dass bei der Faraday'schen Versuchsanordnung die eben genannte Fehlerquelle stark zurücktritt. Die Wassertröpfchen bilden sich hier zum grössten Theile erst in dem austretenden Luftstrom und gelangen mit den Rändern der Ausströmungsöffnung nur in geringer Zahl in leitende Berührung. Indessen kann man auch hier durch Annäherung electrischer Massen (Pol einer Zamboni'schen Säule von 400 Platten) die Tropfensammlerwirkung nachweisen.

Die im Vorigen gekennzeichneten Störungen legten nun

den Gedanken nahe, das zu empfindliche Thomson'sche Quadrantelectrometer zu verlassen und zunächst nur die Fälle unzweifelhafter, kräftiger Erregung mittelst eines Goldblattelectroskopes aufzusuchen. Bei Anwendung eines solchen ist man in der That von den genannten Fehlerquellen unabhängig. Bläst man mittelst eines Kautschukgebläses einen zerstäubten Wasserstrahl (es genügt zu den folgenden Versuchen Brunnen-, respective Regenwasser) in eine horizontale, an einem Ende geschlossene, cylindrische, genügend weite Metallröhre, die isolirt aufgestellt und mit einem Goldblattelectroskop verbunden ist, so erfolgt keine für das unbewaffnete Auge sichtbare Divergenz. Bei dieser Anordnung muss aber die gesammte Electricität der Wassertropfen auf das Auffangegefäss übergehen, da sie alle in das Innere derselben eindringen. Das negative Ergebniss des Versuches zeigt also, dass der von der gegenseitigen Lage der Auffangevorrichtung und der influenzirenden Masse, sowie der Capacität des Systems und dem Widerstande der Isolationsvorrichtungen abhängige Grenzwerth der Ladung unterhalb der Empfindlichkeit des Electroskopes bleibt. Das Thomson'sche Electrometer würde unter gleichen Umständen in der Regel eine Ladung von mehreren Daniells anzeigen. Ersetzt man nun das cylindrische Auffangegefäss durch Platten von verschiedener Substanz, so wird man eine am Electroskop sichtbare Erregung mit Sicherheit als auf der Auffangeplatte entstanden ansehen können. (Eine Influenzwirkung auf diese letztere ist hier, wo es sich um Spannungen von mehr als 100 Daniells handeln würde, nicht denkbar, es sei denn, dass man die Zimmerluft künstlich electrisirt hätte.) Man findet nun in der That eine Reihe von Körpern, die, in der angegebenen Weise behandelt, kräftige Anzeigen von Electrisirung geben. Es sind dies sämmtlich solche, die von Wasser nicht benetzt werden. War ein derartiger Körper durch das Goldblattelectroskop aufgefunden, so konnte der ungefähre Betrag der electrischen Erregung vermittelst eines nach dem Princip des Quadrantelectrometers construirten Apparates bestimmt werden, dessen Nadel durch eine Zamboni'sche Säule von 11000 Plattenpaaren auf constantem Potential erhalten wurde.

Durch einen von aussen genäherten Magnet, konnte die Empfindlichkeit so regulirt werden, dass 50 Daniells circa 12 Scalentheile Ablenkung hervorbrachten. Es ist natürlich schwierig, für hohe Spannungen eine genügende Isolation der unvermeidlichen Stützen etc. zu erhalten; immerhin dürften aber die beobachteten Werthe als untere Grenzen anzusehen sein.

§ 3. Verhalten von Körpern gewöhnlicher Temperatur.

Unter den Körpern gewöhnlicher Temperatur, die im Wasserstaub eines Zerstäubers deutliche Electrisirung zeigen, stehen oben an die Blätter gewisser Pflanzen, die durch Ausscheidung von Wachs an ihrer Oberfläche einen von Wasser nicht benetzbaren Ueberzug herstellen. In ausgezeichneter Weise wirken die Blätter von Tropaeolum majus, Caladium antiquorum, sowie sämmtlicher Tulpenarten, überhaupt junge Blätter verschiedener Pflanzenspecies. Führt man ein solches mit dem Goldblattelectroskop leitend verbundenes Blatt in die Wasserstaubwolke des Zerstäubers ein (etwa 4—6 cm von der Oeffnung), sodass die Tröpfchen rasch über dasselbe hinweggleiten, so fahren die Goldblättchen energisch auseinander. Die Electricität erweist sich als negativ. Leitet man das Blatt zur Erde ab und fängt die von ihm reflectirten Tröpfchen mittelst einer isolirten, mit dem Electroskop verbundenen Metallplatte auf, so erhält man eine positive Ladung.

Der Versuch lässt sich in der Weise noch auffallender gestalten, dass man eine ganze Pflanze (am besten eignet sich hierzu wohl Caladium antiquorum) isolirt aufstellt und über eine frische Blattfläche derselben den Wasserstaub gleiten lässt. Wendet man hierbei die Vorsichtsmassregel an, über die Mündung desselben einen zur Erde abgeleiteten Stanniolring mittelst eines durchbohrten Korkes aufzuschieben (wodurch man die Influenz der electrisch gewordenen Pflanze auf die Ausströmungsöffnung sehr vermindert), so gelingt es leicht, kleine Funken aus der Pflanze zu ziehen und ein Hollundermarkpendel in Bewegung zu setzen.

In dem Maasse, als der Wachsüberzug durch die gleitenden Tropfen entfernt wird, lässt die Erregung nach und verschwindet (am Goldblattelectroskop beobachtet), sobald das Blatt vollständig benetzt wird. Alle von Wasser nicht benetzten Blätter, die wir auf ihr Verhalten untersuchten, selbst solche, bei denen das Auge einen Ueberzug nicht wahrnimmt, zeigen diese Electrisirung, sodass dieselbe als Reagenz auf diese oberflächlichen Wachsausscheidungen dienen könnte.

Aehnliche Wirkungen erhält man auch mit künstlichen Wachsflächen. Ueberzieht man eine etwa handgrosse Kupferplatte mit einer circa 1—2 mm dicken Schicht reinen Wachses, so lässt sich auch mit einer solchen Platte der obige Versuch mit gleichem Erfolge wiederholen, nur sind die Ladungen nicht ganz so stark, und die Platte verliert schneller ihre Wirksamkeit, indem Benetzung eintritt; sie lässt sich dann dadurch, dass man sie in einer Flamme ihres Wassergehaltes durch Erhitzung beraubt, wieder tauglich machen. Auch Ueberzüge von Schellack und Schwefel wirken analog, nur schwächer; Ueberzüge von Fett zeigen sich zuweilen wirksam, zuweilen versagen sie aber auch ganz, je nach dem Grade ihrer Benetzbarkeit.

In allen diesen Fällen wird das Wasser positiv, die geriebenen Körper negativ electrisch.

Die hohen Spannungen, zu denen sich eine mit Wachs überzogene Platte bei den oben beschriebenen Versuchen lud, legten die Vermuthung nahe, dass eine solche Fläche auch durch einzelne, über dieselbe hingleitende Tropfen reinen Wassers eine messbare Electrisirung erfahren würde. In der That ist ein feiner Wasserstrahl imstande, eine Wachs-, resp. Schellackplatte bis zu Potentialen zu laden, die nahe an 600 Daniell hinanreichen.

Aus Fig. 2 ist die Anordnung der hierher gehörigen Versuche ersichtlich.

R ist ein Glasrohr mit äusserst feiner Ausströmungsöffnung *O*, *Pt* ein als Electrode dienender Platindraht, der durch die Wandung durchgeschmolzen ist. *PQ* ist die isolirt aufgestellte, mit dem Wachsüberzuge *CD* versehene Kupfer-

platte, g das die abfallenden Tropfen aufnehmende, durch das Tischchen T isolirte Gefäss. Das Wasserreservoir, mit welchem R communicirte, stand ebenfalls auf einem Isolirschemel, sodass also je nach Wunsch R, P oder g isolirt, resp. abgeleitet werden konnten.

Brachte man nun eine mit Wachs oder Schellack überzogene Kupferplatte in den discontinuirlichen Theil des Strahles, der etwa unter einem Drucke von 10—15 cm Quecksilber ausströmte, so zeigte das Goldblattelectroskop in allen 3 Fällen eine Ladung an, die, wie eine Bestimmung mit dem oben erwähnten Electrometer ergab, rund 500 Daniell betrug. Der wesentliche Unterschied gegen die Versuche mit dem Zerstäuber war nur der, dass die Ladung nicht so schnell anwuchs, sondern langsam einem Maximum zustrebte. Was das Vorzeichen der Ladungen des Reservoirs, der Platte und der abfliessenden Tropfen anbetrifft, so findet man ersteres negativ, die beiden letzteren positiv geladen.

An diesen Verhältnissen wird nun nichts geändert, auch wenn man die Platte in den continuirlichen Theil des Strahles einfügt, ja selbst, wenn man die Mündung O direct die Wachsschicht berühren lässt.

Auffallend hierbei ist die positive Ladung der Kupferplatte, man sollte eine solche vom gleichen Zeichen mit der der Wachsschicht erwarten, also eine negative. Auch die negative Ladung des Reservoirs kann befremden. Indessen findet man leicht, dass auch hier wieder die im § 1 gekennzeichnete Störung im Spiele ist. In Fig. 2 stelle A die Auflösungsstelle des Strahles, B den von den herabfallenden Tropfen getroffenen Punkt der Wachsschicht CD dar. Der erste bei B auffallende Tropfen ertheilt dieser Stelle negative Electricität und gleitet mit $+e$ behaftet die Platte hinab. Von nun an wird aber der Vorgang ein anderer. Die negative Electricität von B wirkt influenzirend auf die Auflösungsstelle des Strahles bei A, die herabfallenden Tropfen werden positiv electrisch, das Reservoir negativ. Jeder in B auftreffende Tropfen hebt für einen Augenblick die Influenz von B auf, indem eine Bindung seiner freier positiven Electricität mit der negativen von B eintritt. Infolge des Hinab-

gleitens des Tropfens werden beide Spannungen wieder frei, die Influenz beginnt von neuem. (Es liegt eine Analogie vor mit dem Verhalten von Electrophorkuchen und Deckel.) Bedenkt man nun, dass gleichzeitig viele Tropfen im Hinabgleiten begriffen sind, so übersieht man, dass deren freie positive Electricität, sei es durch Leitung oder durch Influenz, auch der Kupferplatte eine positive Ladung mittheilen muss. Es ist noch hinzuzufügen, dass nicht blos die ursprünglich getroffene Stelle *B*, sondern auch die ganze von dem Tropfen beschriebene Bahn negativ electrisch werden wird, letztere infolge der geringeren Reibung allerdings schwächer.

Lässt man die Wachsschicht selbst den continuirlichen Theil des Strahles schneiden, so bildet sich die Auflösungsstelle auf dem Wachsüberzug selbst.

Mit dieser Electrisirung des Wachses im Contact mit Wasser hängen auch die von einem von uns beobachteten Strömungsströme[1]) auf Platten, speciell Wachsplatten, zusammen. Bei jenen Versuchen sind aber nur durchweg continuirliche Strahlen verwandt, während hier das Auftreten von Tropfen, sei es in freier Luft oder auf der Wachsfläche Bedingung des Versuches ist.

Die Intensität der Strömungsströme erwies sich proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit, mithin proportional mit dem Drucke; die hier besprochene Erscheinung ist vom Drucke nahezu unabhängig. Bei unserem Apparate bildete sich eine Auflösungsstelle des Strahles bei einem Drucke von circa 8—10 cm Quecksilber; bei höheren Drucken floss der Strahl häufig continuirlich über die Platte, und dann erlosch die ganze Erscheinung.

Befestigt man ferner an der Stelle der Auflösung ein zur Erde abgeleitetes Metallblech, so zeigte das Electroskop keine electrische Differenz zwischen Reservoir und Platte mehr an, ein deutliches Zeichen, dass die Electrode *Pt* nur durch Influenz geladen wird.

Nähert man ferner der Auflösungsstelle einen electrischen Körper, so ladet sich sofort *Pt* mit der dem influenzirenden

1) J. Elster, Wied. Ann. 6. p. 553. ff. 1879.

Körper gleichnamigen Electricität. Demnach dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass die von uns gegebene Erklärung die richtige ist.

Es sei noch bemerkt, dass man sich von dem electrischen Zustande der Tropfenbahn auf der Platte leicht dadurch überzeugen kann, dass man dieselbe, unmittelbar nachdem sie vom Strahle getroffen wurde, mit Lycopodium bestäubt Der durch die Tropfen electrisirte Streifen hebt sich dann deutlich ab. Ganz besonders eignet sich hierzu, ihrer dunkeln Färbung wegen, eine mit Schellack überzogene Kupferplatte.

Schwefelplatten sind ebenfalls verwendbar, wirken aber nicht so gut, höchst wahrscheinlich wegen ihres Schwefelsäuregehaltes, durch welchen das Wasser verunreinigt und die Benetzung begünstigt wird.

Bei Anwendung von nicht benetzten Pflanzenblättern an Stelle der überzogenen Kupferplatten erhält man in dem discontinuirlichen Theile des Strahles sehr hohe Werthe von positiver Electricität für die reflectirten Tropfen, von negativer Electricität für die getroffenen Oberflächen selbst; das Reservoir ist unelectrisch. Die Influenzwirkungen zeigen sich also hier nicht. Es war dies zu erwarten, da der Wachsüberzug der Blätter keine zusammenhängende, isolirende Schicht darstellt, die eine electrische Ladung zu halten imstande ist. Liegt die Auflösungsstelle des Strahles auf der Blattfläche selbst, so wird demnach auch keine Ladung beobachtet.

Das Potential E der Electrode Pt haben wir für den Fall, dass ein feiner unter einem Drucke von 10 cm Quecksilber austretender Wasserstrahl in seinem continuirlichen Theile die Platten traf, gemessen. Es fand sich bei Anwendung einer Wachsplatte gleich 580 und bei Anwendung einer Schellackplatte gleich 470 Daniell.

Sollen die in diesem Paragraph beschriebenen Versuche gelingen, so muss man darauf achten, dass die in Anwendung zu bringenden Platten nicht zufällig durch Druck oder Reibung electrisirt werden. Es empfiehlt sich daher, die Platten unmittelbar vor dem Gebrauche durch eine Gasflamme etliche mal hindurchzuführen.

§ 4. Verhalten erhitzter Körper.

Körper, an welchen durchaus keine Benetzung stattfindet, sind bis dicht unter Rothgluth erhitzte Metalle.

Befestigt man an dem Knopfe eines Goldblattelectroskopes eine Spirale aus dickem Kupferdrahte, erhitzt dieselbe durch eine darunter gestellte Flamme bis zur Rothgluth, entfernt die Flamme und richtet die Mündung des Zerstäubers gegen das heisse Metall, so nimmt dasselbe sofort eine negative Ladung E von ca. 800 D an.

Andere Flüssigkeiten, namentlich Alkohol und Aether, zeigen dieselbe Erscheinung in weit stärkerem Maasstabe. Verwendet man statt Wasser unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen diese Flüssigkeiten, so ergibt sich für Alkohol: $E = 1135\,D$ und für Aether: $E = 1980\,D$, bei letzterem drohen die Goldblättchen häufig zu zerreissen. Auch hier ist die Ladung der Kupferspirale stets eine negative.

Schon ganz rohe Versuche zeigen, dass die Electrisirung des Metalles eine um so energischere wird, je heisser dasselbe ist. Es schien uns deshalb von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur die Electrisirung des Wassers beginnt. Die genaue Angabe der letzteren ist äusserst schwierig, da, wenn man auch wirklich die Temperatur des erhitzten Körpers möglichst genau bestimmt, doch immer noch nicht gesagt ist, dass an der Contactstelle zwischen Wasser und Metall die nämliche Temperatur herrscht. Immerhin lässt sich aber eine ungefähre Grenze angeben, bei welcher die Electrisirung eintritt. Um diese zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren: Die Kupferspirale in dem vorhin beschriebenen Versuche wurde ersetzt durch ein isolirt aufgestelltes, cylindrisches Kupfergefäss von 30 cm Höhe und 10 cm Durchmesser das, mit Leinöl gefüllt, auf ca. 300° erhitzt wurde. Gegen dasselbe wurde für einen Moment der Strahl des Zerstäubers gerichtet, der jedesmal unter demselben Drucke von 22 cm Quecksilber austrat. Vor und nach jedem Versuche wurde die Temperatur des Leinöls, nachdem dasselbe zuvor durch einen Rührer gehörig durchmischt war, abgelesen. Das Mittel aus beiden Ablesungen

dürfte annähernd die Temperatur des Leinöls während des Versuches sein. Die vom Strahl getroffene Metallfläche wurde vorher mit Smirgelpapier gereinigt.

Der Zerstäuber, aus 2 Metallröhren construirt, deren eine (für Luft) die andere (für Wasser) umschliesst, war zur Erde abgeleitet. Um Influenzen nach Möglichkeit auszuschliessen, umgaben wir die Mündung mit einem gleichfalls zur Erde abgeleiteten Cylinder aus Kupferblech von 4 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Wie wir uns durch Vorversuche bei gewöhnlicher Temperatur überzeugten, verursachte so die Tropfensammlerwirkung bei der kurzen Dauer des zerstäubten Strahls nur eine geringe Ladung des Electrometers im Vergleich zu der bei höherer Temperatur beobachteten. Indessen bieten solche Vorversuche keine absolute Sicherheit; es ist nämlich nicht ausgeschlossen, dass während der Ausführung einer der Natur der Sache nach ziemlich lange währenden Beobachtungsreihe die Vertheilung der störenden electrischen Massen eine andere wird.

Das isolirte Kupfergefäss stand nun mit einem Quadrantelectrometer in Verbindung, in welchem 1 Daniell eine Ablenkung von 48 Scalentheilen hervorbrachte. Auf $D=100$ berechnet, ergaben sich für verschiedene Temperaturen t folgende Ablenkungen:

t^0 C.	208	199	187	175	168	164	158,
E_{100}	sehr stark −	−420	−114	+80	+156	+196	+170.

Die Zahlen (E_{100}) geben die Electrisirung des erhitzten Gefässes durch den einmal stossweise austretenden Spray an.

Hier ist auffallend, dass bei ca. 180⁰ ein Zeichenwechsel der Ladung stattfindet. Andere Versuche derselben Art ergaben den Eintritt des Zeichenwechsels zwischen 165 bis 180⁰ C.

Da das Auftreten der positiven Werthe vielleicht doch noch in einer Tropfensammlerwirkung begründet sein konnte, so suchten wir diese durch folgende Methode auszuschliessen.

An einem eisernen Stativ wurde ein mit feiner, vertical nach unten gerichteter Ausflussöffnung versehenes Gefäss befestigt; unter demselben befand sich ein Löthkolben, den

wir bis zur Temperatur des schmelzenden Bleis erhitzten und leitend mit dem Tropfgefäss verbanden, während die ganze Vorrichtung auf einem Isolirschemel stand. Da Tropfgefäss und Auffangeplatte hier metallisch verbunden sind, so war jede Influenzwirkung auf die fallenden Tropfen ausgeschlossen. Solange der Löthkolben nicht erhitzt war, zeigte das Electrometer selbst bei ziemlich rascher Aufeinanderfolge der Tropfen auch nicht eine Spur electrischer Ladung an, obwohl die Tropfen vom Löthkolben herab frei zur Erde fielen. Nachdem der Kolben bis zum Schmelzpunkt des Bleis erhitzt war, wurde die Flamme entfernt und der Tropfenfall eingeleitet. Es zeigte sich sofort eine starke negative Electrisirung des Kolbens, die mit Spiegel und Scala nicht mehr zu messen war und daher mindestens 10 Daniell betrug. Die Erregung dauerte noch beim Schmelzpunkte des Zinns an, wurde aber mit zunehmender Abkühlung schwächer und schwächer, während zugleich die Dampfbildung bei jedem einzelnen Tropfen zunahm. Lösten sich die Tropfen energisch in Dampf auf, so wechselte die Ladung des Kolbens ihr Zeichen; er zeigte jetzt eine positive Ladung von ca. 5 Daniell. Mit weiter sinkender Temperatur wurde auch diese Erregung immer schwächer und schwächer und erlosch, wenn vollkommene Benetzung eintrat. Die Temperatur des Kolbens war dann soweit gesunken, dass Schwefel eben noch geschmolzen wurde, betrug also ca. 112° C.

Im wesentlichen stimmt also das Ergebniss dieses Versuches, den wir häufig mit stets demselben Erfolge wiederholten, mit dem des vorigen überein. Die Temperatur, bei welcher der Zeichenwechsel der electrischen Erregung eintritt, wird demnach vermuthlich unterhalb 180° liegen, sie fällt wahrscheinlich mit derjenigen zusammen, bei der die Bildung des Leydenfrost'schen Tropfens beginnt. Diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dass die Umstände, welche das Auftreten des Leydenfrost'schen Tropfens begünstigen oder hemmen, auch begünstigend oder hemmend auf die negative Electrisirung der Unterlage wirken. Eine dem Tropfenfall ausgesetzte rauhe Oberfläche (eine Feile) gibt schon bei relativ hoher Temperatur positive Werthe.

Wird die glatte Metallfläche des Löthkolbens durch grosse Tropfen schon positiv erregt, so wird sie wiederum negativ, wenn man den feinen Strahl eines Zerstäubers, dessen Tropfen leichter reflectirt werden und der Contactstelle weniger Wärme entziehen, darauf richtet.

Wahrscheinlich finden durch diesen Zeichenwechsel der electrischen Erregung, der mit dem Auftreten des sphäroidalen Zustandes verknüpft ist, die zum Theil einander widersprechenden Resultate anderer Beobachter ihre Erklärung, welche die Electricitätsentwickelung beim Verpuffen des Leydenfrost'schen Tropfens verschiedener Flüssigkeiten studirten. So soll nach Tate und Wanklyn[1]) ein Tropfen Kalilauge eine heisse Platinschale positiv electrisiren. Solange der Leydenfrost'sche Tropfen andauerte, haben wir auch in diesem Falle negative Electrisirung gefunden.

Es ergibt sich also, dass solange die Temperatur des Metalles unter 100° liegt, keine deutlich nachweisbare Electricitätserregung durch die fallenden Wassertropfen stattfindet. Bei zunehmender Temperatur tritt eine erst allmählich zunehmende, dann abnehmende positive Erregung ein bis zu einer noch unter 180° C. gelegenen Temperatur.

Ueber 180° C. findet bei glatter Oberfläche keine Benetzung mehr statt, und das Metall wird negativ electrisch, und zwar wächst die Ladung schnell mit der Temperatur. Ein Maximum lässt sich nicht mit Sicherheit erkennen, jedenfalls ist diese negative Erregung bei weitem kräftiger, als die voraufgehende positive. (Letztere ist bei den Versuchen mit dem Zerstäuber am Goldblattelectroskop nicht erkennbar.) Man könnte durch die zwischen 100 und 180° gefundene positive Electrisirung des Metalles die schon häufig ausgesprochene Vermuthung bestätigt finden, dass durch die Verdampfung an sich Electricität entwickelt werde. Brachte man ein Kupferblech isolirt in der Nähe des verdampfenden Tropfens an, und zwar so, dass es von dem bei der heftigen Verdampfung stets herumgeschleuderten, äusserst feinem Wasserstaube getroffen wurde, so zeigte sich eine wenn auch

1) G. Wiedemann, Electricität. 1. p. 241. 1882.

sehr schwache negative Electrisirung desselben, ein Hinweis darauf, dass man es auch hier wohl nur mit Reibungsvorgängen zu thun hat.

Tritt der Leydenfrost'sche Tropfen ein, so ist in jedem Falle das reflectirte Wasser stark positiv electrisch. Bläst man mittelst eines Zerstäubers Wasserstaub durch ein 3 cm langes und 1 cm weites, stark erhitztes Messingrohr (man führt dasselbe zweckmässig durch einen Metallschirm und hält es durch eine Gebläseflamme auf hoher Temperatur), so gibt eine in passender Entfernung von der Röhre hinter dem Schirme aufgestellte, isolirte Metallscheibe Fünkchen bis zu 1 mm Länge.

Eine Flüssigkeit wie Aether, deren Siedepunkt niedrig liegt, electrisirt Körper von 30 bis 40° C. Temperatur bereits negativ, während kältere Körper positiv electrisch werden[1]), wenn sie an Aether eine Reibung erfahren.

Alkohol gibt bei hohen Temperaturen sehr starke negative Werthe; ein Zeichenwechsel beim Sinken derselben ist von uns nicht beobachtet worden.

§ 4. Resultate.

Fassen wir die in dieser Untersuchung niedergelegten Resultate zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1. Richtet man den Strahl eines Zerstäubers gegen einen festen, von Wasser benetzten Körper, so ist eine etwa beobachtete Electrisirung desselben nicht ohne weiteres einer Reibung an seiner Oberfläche zuzuschreiben. Es wiegen bei dieser Versuchsanordnung die Influenzwirkungen selbst sehr kleiner electrischer Spannungen in der Umgebung vor. Selbst in dem Falle, dass die Tröpfchen die Mündung des Zerstäubers unelectrisch verlassen, muss sich die Auffangeplatte durch Influenz auf die von ihr abfliegenden Tröpfchen immer bis zum Potential der Umgebung laden.

Hieraus folgt, dass Versuche über Electricitätserregung durch Tröpfchenreibung mit der grössten Vorsicht aufzu-

---

1) Vgl. hierüber J. Elster u. H. Geitel, Ver. f. Naturw. Braunschweig 1886. IV. Jahresber. p. 37.

nehmen sind, wenn nicht geeignete Maassregeln getroffen wurden, die durch Influenz hervorgebrachten electromotorischen Kräfte zu eliminiren oder den Betrag der durch sie hervorgerufenen Störung zu schätzen, ein Problem, das völlig zu lösen uns bislang nicht gelungen ist.

2. An etlichen Körpern, an welchen keine Benetzung stattfindet, überwiegt nachweislich die Electricitätserregung durch Reibung die durch Influenz so bedeutend, dass der Einfluss der letzteren in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben kann.

Zu diesen Körpern gehören solche, deren Oberfläche mit Wachs, Schellack, Schwefel oder Fett überzogen sind. Besonders wirksam zeigten sich die Blätter gewisser Pflanzenarten.

Wie der Strahl eines Zerstäubers wirkt auch ein in Tropfen sich auflösender Wasserstrahl.

3. Ueberzieht man Metallplatten mit nicht benetzbaren Körpern, so lässt sich auch dadurch eine kräftige Electrisirung derselben herbeiführen, dass man einen äusserst feinen Wasserstrahl so über dieselben hingleiten lässt, dass die Auflösungsstelle sich über oder auf der Platte befindet. Hier tritt allerdings auch eine Tropfensammlerwirkung ein, doch misst dieselbe nur das Potential der durch Wasserreibung electrisirten Platte. Zum Gelingen dieser Versuche ist erforderlich, dass die electrisirte Schicht vorzüglich isolirt. Wenn dies nicht der Fall, wie z. B. bei den Pflanzenblättern, so findet eine Electrisirung derselben nur im discontinuirlichen Theile des Strahles statt. In allen den unter 2. und 3. angegebenen Fällen wird der geriebene Körper negativ, das Wasser also positiv electrisch.

4. Auch Körper von so hoher Temperatur, dass sich auf ihnen der Leydenfrost'sche Tropfen bildet, können durch Tröpfchenreibung lebhaft electrisirt werden. Alle Umstände, welche das Eintreten des sphäroidalen Zustandes der Flüssigkeit begünstigen, bewirken eine Steigerung der electromotorischen Kraft an der Berührungsfläche von festen Körpern und Flüssigkeitstheilchen. Dabei ist für Wasser die Electrisirung des heissen Körpers eine negative; mit

Aufhören des sphäroidalen Zustandes eine positive, und unter 110 bis 100° findet keine deutlich erkennbare Electricitätsentwickelung mehr statt.

Analog verhält sich Aether, der bei gewöhnlicher Temperatur den geriebenen Körper positiv, bei höherer negativ electrisirt.

Bei Alkohol findet ein derartiger Wechsel im Vorzeichen der Ladung nicht statt.

Wolfenbüttel, im Juni 1887.

VI. *Endgültige Feststellung der auf den Bergkrystallen an den Enden der Nebenaxen bei steigender und sinkender Temperatur auftretenden electrischen Polaritäten; von W. Hankel.*

An den Enden der Nebenaxen der Bergkrystalle treten bei steigender und sinkender Temperatur electrische Spannungen auf, und zwar sind dieselben, wie ich durch zahlreiche Beobachtungen an einer grossen Reihe von Krystallen nachgewiesen habe, dergestalt vertheilt, dass diejenigen Enden, welche zu Kanten gehören, an denen die Flächen der trigonalen Pyramiden und Trapezoëder auftreten, beim Erwärmen negative, beim Erkalten positive Polarität zeigen, während die entgegengesetzten Enden, an denen diese Flächen fehlen, bei steigender Temperatur positiv, bei sinkender aber negativ werden.

Gerade entgegengesetzt glaubte im Jahre 1880 Hr. Friedel und dann wieder 1884 Hr. v. Kolenko die beiden Electricitäten an den Enden der Nebenaxen vertheilt gefunden zu haben, sodass also ihrer Meinung nach beim Erkalten die mit den Flächen der trigonalen Gestalten versehenen Kanten negativ, die gegenüberliegenden aber positiv wären.

Diese irrthümliche Bestimmung ist nicht etwa durch Fehler in der directen Wahrnehmung, sondern vielmehr nur durch die Deutung, welche den Beobachtungen gegeben wurde

veranlasst worden, wie ich dies schon in zwei früheren Aufsätzen[1]) gezeigt habe.

Hr. v. Kolenko sucht nun in einem gegen meine Erklärung seiner Beobachtungen gerichteten Aufsatze[2]) durch neue Versuche seine Bestimmung der electrischen Pole in den Kanten des Bergkrystalles zu stützen. Ich werde jedoch zeigen, dass auch diese Versuche bei richtiger Deutung nicht das von Hrn. v. Kolenko aufgestellte, sondern ebenfalls wieder das von mir früher ausgesprochene Resultat ergeben.

Hr. v. Kolenko hat die von Hrn. Kundt angegebene Bestäubungsmethode angewendet. Dieselbe leidet aber selbst in den Fällen, wo deutliche Zeichnungen entstehen, an dem grossen Mangel, dass sie nur den zur Zeit der Bestäubung gerade vorhandenen electrischen Zustand kenntlich macht, ohne dass es möglich ist, das Entstehen und Wachsen sowie das Abnehmen und Verschwinden desselben genauer zu verfolgen. Dadurch wird aber unter Umständen, wie sie gerade der Bergkrystall darbietet, ein sicherer Schluss über die Vorgänge, welche die in der Bestäubung sichtbar gewordene electrische Vertheilung bedingen, unmöglich gemacht. Namentlich können die thermoelectrischen Vorgänge auf dem Bergkrystalle durch das Auftreten der actinoelectrischen verdunkelt und selbst längere Zeit ganz verdeckt werden.

In meiner Abhandlung vom Jahre 1880 habe ich alle Beziehungen, welche bei der Deutung der Beobachtungen auf den Bergkrystallen zu beachten sind, in ihrem ganzen Umfange aufgeführt, aber nur im Allgemeinen, indem ich glaubte voraussetzen zu dürfen, dass Jeder, der meine Bestimmungen prüfen wollte, die von mir beschriebenen Vorgänge in Betracht ziehen würde. Da dies jedoch nicht immer geschehen ist, so erscheint es mir geboten, einige Beobachtungsreihen über die auf Bergkrystallen bei steigender und sinkender Temperatur, sowie bei der Bestrahlung auftretenden electrischen Vorgänge in einer gewissen Ausführlichkeit mitzutheilen, damit ein Jeder in den Stand gesetzt werde, sogleich

1) Hankel, Wied. Ann. **19.** p. 818. 1883 u. **26.** p. 150. 1885.
2) v. Kolenko, Wied. Ann. **29.** p. 414. 1886.

mit voller Bestimmtheit den Ursprung der in jedem Augenblicke vorhandenen electrischen Spannungen zu erkennen.

Um diese Mittheilung möglichst kurz geben zu können, will ich zunächst die in meiner Abhandlung umfänglich dargelegten electrischen Vorgänge auf den Bergkrystallen hier kurz zusammenstellen.

1. Beim Erkalten sind diejenigen Kanten des Bergkrystalles, welche die Flächen der trigonalen Gestalten tragen, positiv, die zwischen ihnen liegenden negativ.

2. Bei steigender Temperatur sind die ersteren Kanten negativ, die letzteren positiv.

3. Beim Bestrahlen durch eine Flamme oder durch Annähern oder Auflegen einer erhitzten Metallkugel zeigen die mit den Flächen der trigonalen Gestalten versehenen Kanten positive, die zwischen ihnen liegenden negative Electricität.

4. Durch ein sehr kurzes, aus einer gewissen Entfernung erfolgtes Hinblasen einer Alkoholflamme nach der electrischen Oberfläche eines warmen Bergkrystalles lässt sich diese Oberfläche in einen nur noch schwach electrischen Zustand versetzen.[1])

5. Durch ein längeres Hinblasen der Flamme über die Oberfläche des Bergkrystalles häuft man künstlich, infolge der actinoelectrischen Vorgänge und der Leitung der Flamme, je nach dem Gelingen des Versuches mehr oder weniger starke Electricität auf den Kanten an. Die dabei eintretenden Vorgänge habe ich in meiner Abhandlung p. 528 und in diesen Annalen[2]) im Allgemeinen beschrieben. Es wird aber vielleicht nicht unangemessen sein, dieselben im einzelnen hier nochmals zu erläutern.

Durch Wärmestrahlung wird in den Kanten des Bergkrystalles die Actinoelectricität hervorgerufen, und zwar treten

1) Es heisst in meiner Abhandlung p. 529: „Besitzt der Bergkrystall die Temperatur des Zimmers, so ist es leicht, denselben durch Anhauchen, also durch Erzeugung eines leitenden Beschlages, unelectrisch zu machen. Dagegen gibt es kein Mittel, die Oberfläche eines heissen Bergkrystalles in unelectrischen Zustand zu versetzen. Bisweilen gelingt es wohl, durch ein ausserordentlich kurzes Anblasen der Oberfläche mit der Alkoholflamme den grössten Theil der vorhandenen Electricität zu beseitigen, u. s. w.“

2) W. Hankel, Wied. Ann. **26.** p. 152. 1885.

in den mit den Flächen der trigonalen Gestalten versehenen Kanten die positiven, in den zwischenliegenden die negativen Spannungen auf. Dieselben erreichen in ungefähr 40 Secunden oder auch in noch kürzerer Zeit ihr Maximum. Sie sind dabei ganz unabhängig von der Umgebung des Krystalles und in ihrer Grösse allein durch die Intensität der Bestrahlung bedingt. Dauert diese Bestrahlung in gleicher Stärke fort, so bleibt die actinoelectrische Spannung auf gleicher Höhe.[1])

Hebt man die Bestrahlung auf, so verschwindet unabhängig von der äusseren Umgebung die Spannung wieder in ungefähr 40 Secunden.

Selbstverständlich wirkt aber diese Actinoelectricität auf die in der Umgebung des Bergkrystalles befindlichen Leiter vertheilend, jedoch ohne dass letztere auf den Bergkrystall Rückwirkung auszuüben vermögen. Sind die umgebenden Leiter zur Erde abgeleitet, so verschwindet, wenn nach dem Eintritt des Maximums der Actinoelectricität die Strahlung aufgehoben wird, auch die in den Leitern gebundene entgegengesetzte Electricität. Werden dagegen die während der Strahlung zur Erde abgeleiteten Leiter vor dem Aufheben der Strahlung isolirt, so wird durch das Verschwinden der Actinoelectricität die in ihnen gebundene entgegengesetzte Electricität frei. Der Leiter kann dabei auch auf der isolirenden Oberfläche des Bergkrystalles selbst befestigt sein.

Auf der Kante eines Rauchtopases[2]), welche oben und unten die Flächen des trigonalen Trapezoëders trägt, wurde

---

1) Lässt man die Beleuchtung länger einwirken, so zeigt sich (siehe p. 510 meiner Abhandlung) allmählich eine Verminderung des Ausschlages im Electrometer, welche eine Folge der eintretenden Temperaturerhöhung, also der erregten Thermoelectricität ist. Die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene Thermoelectricität ist nämlich im Vorzeichen der Actinoelectricität gerade entgegengesetzt.

2) Es war die Kante 1, 2 des in meiner Abhandlung von 1880 beschriebenen Krystalles Nr. 15. Derselbe ist nicht einfach, sondern enthält, wie in jener Abhandlung angegeben, in der Kante 4, 5 ein Stück eines um 60° gedrehten Krystalles. Dagegen gehört die Umgebung der Kante 1, 2, sowie der Kante 2, 3 einem und demselben einfachen Individuum an.

ein Stanniolstreifen, der ungefähr die Hälfte der Länge der Kante, sowie die Hälfte der anliegenden Flächen bedeckte, mittelst Schellackfirniss aufgeklebt. Es wurde nun zuerst der Krystall mit dem auf der Kante 1, 2 befindlichen Stanniolstreifen an eine isolirte Metallkugel, welche mit dem Goldblatt des Electrometers[1]) verbunden war, angelegt, und der Kante 4, 5 gegenüber in einem Abstand von 83 mm ein Gasbrenner aufgestellt. Die Länge der Nebenaxe, welche die Kanten 1, 2 und 4, 5 verbindet, misst 33,2 mm; die Flamme stand also von der Kante 1, 2 um 116 mm ab. Als nach Isolirung des Goldblättchens die Flamme angezündet wurde, entstand ein positiver Ausschlag, der in weniger als 40 Secunden das Maximum von + 48 Scalenth. erreichte. Blieb das Goldblättchen isolirt, und wurde die Flamme ausgelöscht, so verschwand der positive Ausschlag in einem gleichen Zeitraum; ja er ging infolge der durch die Erwärmung der Masse auftretenden Thermoelectricität in einen schwachen negativen (— 2 Scalenth.), wie er dieser Kante entspricht, über. Wenn unter gleichmässigem Fortbrennen der Flamme nach Eintritt des Maximums des positiven Ausschlages das Electrometer entladen und dann wieder isolirt wurde, so blieb das Goldblättchen in der Ruhelage oder ging bei längerer Bestrahlung infolge der Temperaturerhöhung der Masse des Krystalles schwach nach der negativen Seite. Wurde bald nach Erreichung des positiven Maximums das Goldblatt entladen und nach erfolgter Isolirung die Lampe ausgelöscht, so zeigte sich ein starker negativer Ausschlag; es verschwand die positive Actinoelectricität aus der Kante 1, 2, und die von ihr in dem Stanniolstreifen und der Leitung zum Electrometer gebunden gewesene negative Electricität wurde frei.

Dieselben Versuche wurden nun auch in folgender Weise ausgeführt:

Der Krystall[2]) wurde in einem Nebenzimmer, in dem

---

1) Die Empfindlichkeit des Electrometers war so weit verringert, dass ein längere Zeit gestandenes Element Zink-Kupfer-Wasser bei Ableitung des einen Poles zur Erde am anderen einen Ausschlag von 15 Scalentheilen gab.

2) Der Krystall war mittelst Siegellack in aufrechter Stellung auf

oben angegebenen Abstande, einer Gasflamme 40 Secunden lang mit der Kante 4, 5 gegenüber gestellt und dann 40 Secunden nach der Entfernung von der Flamme mit dem auf der Kante 1, 2 befindlichen Stanniolstreifen an die Metallkugel des Electrometers gestellt. Das Goldblättchen zeigte keine Ablenkung. Der Krystall wurde abermals im Nebenzimmer der Gasflamme gegenübergestellt, und dabei das Stanniolblättchen mit einem durch die Gasröhren des Hauses abgeleiteten Kupferdrahte berührt. Nach 40 Secunden wurde die Ableitung aufgehoben und darauf erst der Krystall von der Flamme entfernt. Als ich jetzt den Stanniolstreifen auf der Kante 1, 2 an die Metallkugel stellte, entstand ein negativer Ausschlag von — 20 Scalenth. In dem ersten Versuche hatte sich die durch die Vertheilungswirkung der positiven Actinoelectricität auf der Oberfläche geschiedene negative und positive Electricität nach dem Auslöschen der Flamme und dem Verschwinden der Actinoelectricität wieder vereinigt, während im zweiten Versuche, da die freie positive hinweggenommen, nur noch die gebundene negative geblieben war, und nach dem Verschwinden der positiven Actinoelectricität in der Krystallkante frei wurde.

Dies ist genau der Vorgang, wie er beim Ueberstreichen der Oberfläche eines Bergkrystalles mit einer Alkoholflamme auftritt. Wird der oben und unten die Flächen des trigonalen Trapezoëders tragenden Kante des vorliegenden Krystalles die Alkoholflamme genähert, so entsteht in ihr positive Actinoelectricität, die sich verstärkt, wenn die Flamme bis zur Berührung herangeführt wird. Aus der leitenden Flamme wird auf die Oberfläche der Kante und der ihr anliegenden Flächenstücke negative Electricität gezogen und daselbst durch die im Innern vorhandene positive gebunden. Zieht man nun die Flamme rasch zurück, so muss nach dem Verschwinden der positiven Actinoelectricität die auf der Oberfläche von ihr gebunden gewesene negative frei werden.

---

einem Metallstreifen befestigt und konnte mittelst desselben bewegt werden, ohne dass seine Oberfläche berührt worden wäre, wodurch also jede Entstehung von Reibungselectricität ausgeschlossen war.

6. Durch Druck in der Richtung der Nebenaxen werden die Kanten, welche mit den Flächen der trigonalen Gestalten versehen sind, negativ, die zwischen ihnen liegenden positiv. Beim Nachlassen des Druckes ist die Vertheilung der electrischen Polaritäten die entgegengesetzte.

7. Die Oberflächen der Bergkrystalle verhalten sich in Bezug auf ihr Isolationsvermögen bei der Temperatur des Zimmers sehr verschieden. Während einige derselben gut isoliren, findet sich auf der Oberfläche anderer eine so gut leitende Schicht condensirter Feuchtigkeit, dass wenn ein Krystall dieser letzteren Art mit einer Kante oder Fläche auf eine zur Erde abgeleitete Kupferplatte gelegt, und auf die obere Kante oder Fläche ein mit dem Goldblatt des Electrometers verbundenes Zinkstück gedrückt wird, im Electrometer ein constanter negativer Ausschlag, herrührend von einem Element Kupfer-Wasser-Zink entsteht.[1]) Durch Erhöhung der Temperatur des Krystalles wird die Isolirung verbessert. Sehr gut isoliren die glatten Oberflächen der Rauchtopase.

Ich gehe nun zur Mittheilung einiger speciellen Versuchsreihen über. Der erste in Betracht kommende Krystall ist der in meiner Abhandlung über die Actinoelectricität (1880) unter Nr. 4, der zweite der unter Nr. 15 beschriebene und abgebildete Krystall.

Krystall Nr. 4.

Die Länge der Hauptaxe des vom St. Gotthardt stammenden Krystalles beträgt 40 mm, die der Nebenaxe 24 mm, sein Gewicht 25 g. Einige Prismenflächen sind sehr glatt und glänzend, andere weniger, einzelne erscheinen rauh; dies letztere gilt namentlich von den Flächen 6 und 1.

a) Der Krystall wurde in Kupferfeilicht, das sich in einer kleinen kupfernen Schale befand, so eingesetzt, dass nur die Kante 1, 2, welche an dem oberen Ende die kleine Fläche eines trigonalen Trapezoëders trug, und die anliegenden Hälften der Flächen 1 und 2 frei daraus hervorragten. Das Kupferfeilicht sammt der Schale wog nahe 100 g.

1) Hankel, Abhandlung v. 1880. p. 512.

Die Schale mit dem Krystall hatte 1 Stunde in einem Luftbade von 95° C. gestanden. Nach dem Herausnehmen aus demselben wurde sie neben das Electrometer gestellt, und der Mitte der Kante 1, 2 die Spitze des mit dem Goldblättchen des Electrometers verbundenen Platindrahtes mittelst eines Hebels genähert.[1]) Zwischen dem Herausnehmen aus dem Ofen und der ersten Beobachtung der Electricität war ungefähr 1 Minute vergangen. Das Electrometer gab einen Ausschlag — 8; darauf nach 1 Minute — 5; nach 1 Minute + 2. In weiteren 7 Minuten[2]) stieg die positive Spannung bis + 33; nach weiteren 40 Minuten ging das Goldblättchen über die Scala hinaus bis ungefähr + 70. Nach weiteren 67 Minuten gab die Annäherung des Platindrahtes noch + 44 und nach weiteren 70 Minuten + 38 Scalenth.

Die oben mit der Fläche des trigonalen Trapezoëders versehene Kante 1, 2 ist also, wie ich auch in meiner Abhandlung angegeben habe, beim Erkalten positiv. Die anfangs erscheinende schwache negative Polarität ist ein Rest der von der Erwärmung herrührenden, die jedoch innerhalb dreier Minuten von der bei der Abkühlung entstehenden überwunden wird.

b) Wurde die Schale mit dem Krystall nur 5 Minuten in den Ofen (95°) gestellt, so zeigte die Mitte der Kante 1 Minute nach dem Herausnehmen aus dem Ofen — 22, sodann in Zwischenzeiten von je 1 Minute nach einander — 25, — 30, — 11. Im Verlaufe der nächsten 4 Minuten ging der Ausschlag ins Positive + 4 u. s. w. über. Bei diesem Versuche stieg auch nach dem Herausnehmen die Temperatur des Krystalles noch einige Zeit, sodass sogar anfangs die negative Spannung noch zunahm. Da diese negative Electricität weniger Zeit gehabt hatte, sich zu zerstreuen, so trat ihre Umkehrung in die positive erst nach ungefähr 6 Minuten ein, während sie im vorhergehenden Versuche bereits nach Ablauf der dritten Minute erfolgt war.

---

1) Die obenerwähnte Einrichtung ist näher beschrieben in den Abhandl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **14.** p. 377 u. f.

2) Der Kürze wegen führe ich die in Zwischenzeiten von 1 bis 5 Minuten gemachten Beobachtungen nicht mit auf.

c) Der Krystall war jetzt bis auf die Kante 6, 1 und die Hälften der anliegenden Flächen 6 und 1 in das Kupferfeilicht eingesetzt. Diese Kante trägt keine trigonalen Flächen und wird also beim Erwärmen +, beim Erkalten —. Als die Schale mit dem Krystall 1 Stunde 10 Minuten im Ofen (95°) gestanden hatte, fand sich 1 Minute nach dem Herausnehmen + 4, nach weiteren 2 Minuten aber bereits — 12; diese negative Electricität erreichte in 5 Minuten eine solche Stärke, dass das Goldblättchen ganz aus dem Gesichtsfeld des Mikroskopes verschwand.[1])

In diesem Zustande wurde die Flamme eines in Alkohol getauchten, an einem Kupferdrahte befestigten Baumwollenbausches aus 2—3 Zoll Entfernung gegen die Kante kurz hingeblasen, sodass wesentlich nur die Leitung der Flamme, aber noch nicht merklich ihre Strahlung zur Wirkung kommen konnte. Der Ausschlag war dann auf — 12 herabgesunken und konnte durch ein nur wenig längeres Blasen, wobei ausser der Leitung auch die Strahlung der Flamme schon zur Wirkung kam, sogar in einen positiven umgekehrt werden. Infolge der abnehmenden Temperatur trat aber wieder negative Polarität auf, die in 6 Minuten bis auf — 56 stieg. 15 Minuten nach dem Herausnehmen, wo die Temperatur des Krystalles schon beträchtlich gesunken war und die weitere Abnahme derselben langsamer erfolgte, konnten dann durch längeres Hinblasen der mehr genäherten Flamme positive Ausschläge bis + 45 und + 50 erzielt werden. Diese positive Ladung liess sich aber durch ein kurzes Hinblasen aus etwas grösserem Abstande wieder sehr verringern (+ 2) durch neues, starkes Hinblasen wieder steigern (+ 40), durch kurzes Hinblasen wieder verringern u. s. w.

Als 26 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Ofen die Ladung durch kurzes Hinblasen bis auf + 2 vermindert war, blieb der Krystall ruhig stehen, und infolge der noch abnehmenden Temperatur zeigte die Kante sehr bald wieder die dieser Abnahme entsprechende negative Polarität (—7) etc.

---

1) Die negative Spannung auf der Kante 6, 1 ist unter gleichen Umständen beträchtlicher als die positive auf der Kante 1, 2.

d) Wird die Kante 1, 2 ebenso behandelt, so sind die Vorgänge dieselben, nur mit Umkehrung der Vorzeichen. Als z. B. diese Kante 10 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Ofen sehr starke positive Spannung zeigte, wurde dieselbe durch kurzes Hinblasen der Flamme bis auf + 5 beseitigt. Dagegen wurde durch längeres, aus grösserer Nähe erfolgtes Hinblasen[1]) eine starke negative Spannung hervorgerufen, die durch kurzes Hinblasen fast ganz hinweggenommen, durch neues, längeres Blasen aber wieder hervorgerufen wurde u. s. w.

e) Der Krystall, von welchem die Kante (6, 1) aus dem Kupferfeilicht hervorragte, war 50 Minuten in dem Ofen bis 95° erhitzt worden. Die unter dem Ofen brennende Lampe wurde dann ausgelöscht und der Krystall im Ofen stehen gelassen, bis die Temperatur im Innern desselben auf 62° C. gesunken war. Als nun der Krystall herausgenommen wurde, zeigte die Mitte der Kante gleich die der Abkühlung entsprechende negative Spannung − 14, die bei weiterem Abkühlen bis − 56 stieg.

f) Der Krystall war durch Siegellack in verticaler Stellung seiner Hauptaxe auf einer Metallplatte befestigt. Die Kante 1,2 wurde an eine mit dem Electrometer verbundene Metallkugel von 18 mm Durchmesser angelegt, und auf die Kante 4, 5 mittelst eines Hohlspiegels von 20 cm Oeffnung und 12 cm Brennweite das Bild der Flamme eines Gasbrenners geworfen.[2]) Nach dem Anzünden der Lampe entstand ein positiver Ausschlag von + 8 Scalenth., der in weniger als 30 Secunden sein Maximum erreichte. Wurde jetzt das Electrometer entladen, dann wieder isolirt und sodann die Flamme ausgelöscht, so erzeugte

1) Bleibt man nach dem stärkeren Blasen noch einige Zeit mit der Flamme in der Nähe des Krystalles, so leitet man durch dieselbe, weil die Actinoelectricität rasch verschwindet (p. 513 meiner Abhandlung), wieder einen grossen Theil der frei werdenden negativen Polarität ab. Am besten ist es, um den eben genannten Uebelstand möglichst auszuschliessen, die Flamme einige Secunden auf die Kante hinzublasen und das Blasen dann plötzlich so zu verstärken, dass die Flamme augenblicklich verlischt.

2) Die Flamme stand hinter einem Metallschirme, sodass sie auf den Krystall keine ableitende Wirkung ausüben konnte.

die nun freiwerdende negative Electricität einen Ausschlag von — 8 Scalenth. Wurde nach Eintritt des positiven Maximums das Electrometer entladen und wieder isolirt, so zeigte sich, wenn die Flamme ruhig in ihrer Stärke weiter brannte, nach und nach ein negativer Ausschlag infolge der durch die Erwärmung der Masse auftretenden Thermoelectricität.

g) Wurde die Kante 6, 1 denselben Versuchen unterworfen, so erschien beim Bestrahlen ein Ausschlag — 12, der in weniger als 30 Secunden sein Maximum erreichte. Nach Entladung und neuer Isolirung des Electrometers entstand nach dem Auslöschen der Flamme ein Ausschlag von + 12 Scalenth. Wurde nach Eintritt des negativen Maximums das Electrometer entladen und wieder isolirt, so entstand bei in gleicher Stärke fortbrennender Flamme, infolge der durch die Erwärmung der Masse des Krystalles auftretenden Thermoelectricität, ein positiver Ausschlag, der in 3 Minuten bis + 16 stieg.

h) Wurde der Mitte der Kante 1, 2 des im Kupferfeilicht liegenden Krystalles eine an den mit dem Electrometer verbundenen Platindraht angeschraubte, bis über 100° erhitzte kupferne Kugel genähert, so entstand infolge der Actinoelectricität ein Ausschlag + 19. Wurde in der genäherten Stellung die Kugel entladen und nach der Isolirung ohne Reibung auf die Kante niedergelassen, so erschien ein Ausschlag + 37. Nachdem in dieser Lage die Kugel abgeleitet und wieder isolirt worden, entstand infolge der Erwärmung ein thermoelectrischer, negativer Ausschlag, der in 4 Minuten bis — 33 stieg, u. s. w.

i) Im Vorstehenden wurde die Thermoelectricität meistens nur während der Periode des Erkaltens beobachtet; man kann dieselbe aber auch bei steigender und sinkender Temperatur untersuchen.

Neben dem Electrometer stand ein kleiner eiserner Ofen, der oben eine schüsselförmige Vertiefung zur Aufnahme von Eisenfeilicht trug. Im Innern des Ofens brannte die kleine Flamme einer Alkohollampe. Der Schornstein war durch eine Oeffnung in der den Apparat umgebenden Metallhülle aus Messingblech geführt, um jeden Einfluss der Verbren-

nungsgase auszuschliessen. Der Krystall wurde so in das Eisenfeilicht[1]) eingesetzt, dass nur die Kante 1, 2 und die angrenzenden Theile der Flächen 1 und 2 frei waren. Neben dem Krystall, etwas entfernt von ihm, stand in dem Eisenfeilicht das cylindrische Gefäss eines Thermometers.

Da durch die Flamme der Boden der Schale und die anliegenden Eisenfeile stärker erhitzt werden, so ist, wie bei dem Versuche mit der erhitzten Kugel, eine actinoelectrische Wirkung zu erwarten, und es tritt dieselbe auch in der That ein. Bereits nach 3 Minuten erschien auf der Kante 1, 2 ein positiver Ausschlag + 1, der in weiteren 8 Minuten bis + 4 stieg (Thermometer zeigte 84⁰), wobei die positive Actinoelectricität die negative Thermoelectricität überwand. Erst nach weiteren 3 Minuten (94⁰) wurde der Ausschlag negativ − 3, der in weiteren 7 Minuten (125⁰) bis − 15 stieg, und dann allmählich wieder abnahm − 6 (151⁰). Nach dem Auslöschen der Flamme bestand dieser negative Ausschlag noch fort, nahm allmählich ab und ging 16 Minuten nach dem Auslöschen (95⁰) in einen positiven über, der 57 Minuten nach dem Auslöschen auf + 46, und nach weiteren 30 Minuten bis + 57 stieg.

k) Wurde der Krystall mit der Kante 4, 5 in eine in einem Metallklotz befindliche Rinne, deren Seitenwände unter 120⁰ zusammenstiessen, gelegt, und auf die oben befindliche Kante 1, 2 mittelst einer 20 mm langen, mit dem Electrometer verbundenen Zinnplatte ein Druck von 2 kg ausgeübt, so entstand ein Ausschlag von − 30.[2]) Das Nachlassen des Druckes gab einen gleich grossen positiven Ausschlag.

l) Wurde die Kante 6, 1 in gleicher Weise behandelt, so entstand beim Druck ein positiver Ausschlag + 32, beim Nachlassen des Druckes ein gleich grosser negativer.

Krystall Nr. 15.

Wegen des geringeren Isolationsvermögens bot der vorhergehende Krystall weniger Veranlassung zu irrthümlicher

1) Die Menge desselben betrug über 300 g.

2) Die Empfindlichkeit des Electrometers war nur so gross, dass die Spannung an den Polen eines Elementes Zink-Kupfer-Wasser 15 Scalentheile betrug.

Auffassung; in viel höherem Grade ist dies jedoch bei dem jetzt zu untersuchenden der Fall. Der Krystall, ein Rauchtopas aus dem Maderaner Thal, ist in meiner Abhandlung von 1880 unter Nr. 15 behandelt und abgebildet, auch oben bei den p. 95 beschriebenen Versuchen benutzt worden. Die Länge der Hauptaxe des am unteren Ende verbrochenen Krystalles beträgt 80 mm, die Länge der Nebenaxen 35 mm.

a) Der Krystall, der 125 g wog, war in einem kupfernen Kasten, welcher gegen 300 g Kupferfeilicht enthielt, in dieses letztere so eingesetzt, dass nur die Kante 2, 3 nebst den Hälften der anliegenden Flächen 2 und 3 frei blieben. Die Kante 2, 3 trug keine Flächen trigonaler Gestalten[1]), wird also thermoelectrisch beim Erwärmen positiv und beim Abkühlen negativ. Die Oberfläche dieses Krystalles isolirt sehr gut.

Der in das Kupferfeilicht eingesetzte Krystall hatte 2 Stunden in dem Ofen (95° C.) gestanden. Nach dem Herausnehmen fand sich auf der Mitte der Kanten eine so starke positive Spannung, dass das Goldblättchen des Electrometers bei Annäherung des Endes des Platindrahtes ganz aus dem Gesichtsfelde des Mikroskopes verschwand. Dieselbe war eine Folge der Erwärmung, und bei dem guten Isolirungsvermögen in ber bezeichneten Stärke erhalten. Dass diese positive Spannung nicht der Abkühlung angehörte, ergaben sofort die Beobachtungen in den nächstfolgenden Minuten; es nahm nämlich diese positive Spannung infolge der durch die beginnende Abkühlung entstehenden negativen allmählich ab. 3 Minuten nach dem Herausnehmen betrug sie nur noch +60, nach weiteren 2 Minuten +45, ...; 16 Minuten nach dem Herausnehmen +16[2]); erst 28 Minuten nach dem Herausnehmen, wo die äussere Wand des Kastens noch ungefähr 45° warm war, erschien die Kante unelectrisch. Bei weiterer Abkühlung entstand nun ein negativer Ausschlag, wie er der Erkaltung entspricht; eine Stunde nach dem Herausnehmen

1) Dagegen fanden sich solche auf den beiden benachbarten Kanten 1, 2 und 3, 4.

2) Bei der grossen Menge des Kupferfeilichts erfolgte die Abkühlung nur langsam, sodass zu dieser Zeit die äussere Wand des Kastens noch heiss war.

betrug dieselbe −11. Die negative Spannung konnte nicht stark hervortreten, da sie zum allergrössten Theil zur Ueberwindung der noch vom Erwärmen herrührenden positiven verbraucht wurde.

b) Der Krystall hatte länger als 1 Stunde im Ofen gestanden, und nach dem Herausnehmen gab die Mitte der Kante 2, 3 einen positiven Ausschlag, bei welchem das Goldblatt aus dem Gesichtsfeld des Mikroskopes hinausging. Durch kurzes Abblasen mit der Flamme wurde derselbe auf +15 vermindert. Jetzt trat bereits 3 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Ofen die Umkehrung ein, und nach weiteren 25 Minuten betrug der negative Ausschlag mehr als −60 Scalenth.

c) Der Krystall war so in das Kupferfeilicht eingehüllt, dass nur die Kante 1, 2 nebst den anliegenden Hälften der Flächen 1 und 2 frei blieb. Die Kante 1, 2 trägt oben und unten die Fläche eines trigonalen Trapezoëders, wird also beim Erkalten positiv. Nachdem der Krystall 2 Stunden im Ofen (95°) gestanden, wurde die Lampe unterhalb desselben ausgelöscht, und der Kasten mit dem Krystall blieb in dem verschlossenen Ofen stehen, bis die Temperatur im Innern des Ofens auf 72° C. gesunken war. Als jetzt der Krystall herausgenommen wurde, zeigte er noch eine so starke von der Erwärmung herrührende negative Electricität, dass das Goldblättchen aus dem Gesichtsfelde ging. Diese negative Spannung nahm dann ab; eine Umkehrung in die positive trat erst 31 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Ofen ein. Nach Verlauf von weiteren 40 Minuten war dieselbe bis +11 gestiegen.[1])

1) Hr. v. Kolenko hat zu seinen in 29. p. 416 dieser Annalen mitgetheilten Versuchen auch vier Rauchquarze verwendet und dieselben gerade so behandelt, wie dies bei der obigen Beobachtung mit der Kante 1, 2 geschehen. Diese letztere zeigte aber, dass unter den gegebenen Umständen noch die von der Erwärmung herrührende Electricität in sehr bedeutendem Grade vorhanden ist und also die Farbenzeichnung bei der Bestäubung bedingt. Die von Hrn. v. Kolenko gefundene Vertheilung der Farben rührt also nicht von der durch Erkaltung entstehenden Electricität her, sondern entspricht vielmehr der bei der Erwärmung auftretenden.

d) Der Krystall war in derselben Weise wie unter c) in das Kupferfeilicht eingesetzt und hatte 50 Minuten im Ofen (95°) gestanden. Sogleich nach dem Herausnehmen zeigte die Mitte der Kante 1, 2 eine so grosse negative Electricität, dass das Goldblättchen nach der negativen Seite ganz aus dem Gesichtsfeld verschwand. Ein sehr kurzes Hinblasen der Alkoholflamme verringerte diese starke negative Spannung auf — 18; ein nochmaliges auf — 10. Infolge der Erkaltung nahm diese negative Polarität allmählich weiter ab und ging dann in die positive über, welche während 12 Minuten bis auf + 25 stieg. Als dann weiterhin die positive Spannung bis + 43 gestiegen war, wurde nach einem kurzen Hinblasen der Flamme die Spannung — 3, nach längerem Hinblasen — 28, nach nochmaligem längeren Hinblasen — 70, nach einem kurzen Hinblasen — 20, nach nochmaligem kurzen Hinblasen — 6 beobachtet u. s. w.

Man kann also nach Belieben durch längeres oder kürzeres Hinblasen der Alkoholflamme auf der Kante 1, 2 des fast ganz erkalteten Krystalles starke negative Electricität anhäufen und wieder entfernen.

e) Der Krystall wurde mit der Fläche 5 auf einen Metallstreifen aufgekittet, sodass er mittelst desselben ohne Berührung seiner Oberfläche transportirt werden konnte. Dabei lag also die Fläche 2 oben, und die Kanten 1, 2 und 2, 3 konnten abwechselnd untersucht werden. Nachdem der Krystall $2^1/_2$ Stunde im Ofen (95°) gestanden, zeigte sogleich nach dem Herausnehmen die Kante 1, 2 eine so starke negative und die Kante 2, 3 eine so starke positive Electricität, dass das Goldblättchen ganz aus dem Gesichtsfeld hinausging. Durch kurzes Hinblasen der Alkoholflamme wurden diese Spannungen beseitigt, und nach ungefähr 30 Minuten zeigte die Kante 1, 2 + 60 und die Kante 2, 3 — 65.

Ich habe diesen Versuch besonders aufgeführt, weil bei ihm der ganze Krystall mit Ausnahme der auf dem Metall liegenden Fläche 5 sich frei in der Luft befand. Die Resultate waren dieselben, als zuvor, wo nur eine Kante aus dem Kupferfeilicht herausragte.

f) Der Krystall wird durch Strahlung stark actino-

electrisch. Als der Krystall Nr. 15 in gleicher Weise wie Nr. 4 (unter c) durch eine Flamme bestrahlt wurde, während die Kante 1, 2 an der metallenen Kugel stand, so erzeugte die Bestrahlung in 40 Secunden einen Ausschlag von + 40, der nach dem Auslöschen der Lampe in nahe gleichem Zeitraum wieder verschwand.

g) Als der Krystall in Kupferfeilicht von der Temperatur des Zimmers stand, wurde der Mitte der frei hervorragenden Kante 2,3 eine an dem Hebel (s. p. 98) befestigte und mit dem Goldblättchen des Electrometers verbundene Kugel genähert. Es entstand kein Ausschlag. Darauf wurde die Kugel über 100° erhitzt und genähert; es wurde jetzt ein Ausschlag −35 beobachtet. Als die Kugel langsam und ohne Reibung auf die Kante aufgelegt wurde, erreichte die negative Spannung eine solche Höhe, dass das Goldblatt ganz aus dem Gesichtsfeld verschwand. Die Kugel blieb liegen, wurde in dieser Lage durch Berührung mit einem Kupferdrahte abgeleitet und dann wieder isolirt. In den nächsten Minuten entstand durch die Erwärmung der Kante ein thermoelectrischer positiver Ausschlag, der allmählich bis + 50 stieg.

h) Ich schliesse mit einem Versuche, der zeigen wird, dass selbst über eine Stunde fortgesetztes Beobachten eines sich erwärmenden Bergkrystalles zu irrigen Resultaten führen kann, wenn nicht die sämmtlichen Vorgänge, welche Electricität zu erzeugen vermögen, sorgfältig in Betracht gezogen werden.

Der Krystall wurde in das Eisenfeilicht des kleinen, neben dem Electrometer befindlichen Ofens (s. p. 98) so eingesetzt, dass nur die Kante 1,2 und die Hälften der anliegenden Flächen aus demselben hervorragten. Der Mitte der Kante wurde von Minute zu Minute die Spitze des Platindrahtes genähert und der Ausschlag am Electrometer beobachtet.

Die folgende Tabelle enthält einen übersichtlichen Auszug aus diesen Beobachtungen. In der ersten Columne stehen die Zeiten, in der zweiten die Temperaturen, welche ein neben dem Krystall im Eisenfeilicht eingesetztes Thermometer

angab, während in der dritten sich die am Electrometer beobachteten Ausschläge finden.

Zeit	Temp.	Ausschl.	Zeit	Temp.	Aussch.	Zeit	Temp.	Ausschl.
$8^h\ 22^m$[1]	16°	0	$8^h\ 58^m$	110°	+15	$9^h 36^m$	97°	− 2
23	16	+ 7	9 3	118	+ 9	37	94	+ 2
24	16	+21	8	125	+ 3	38	90	+ 7
25	17	+40	13	133	− 1	9 54	60	+50
26	19	+52	18[2]	139	−18	10 22	35	+77
27	22	+70	19	141	−48	10 47	27,5	+78
28	25	+90	20	140	−55	11 20	23	+76
35	51	+73	22	138	−52	11 43	22	+73
37	59	+70	24	133	−45	12 0	21,5	+73
40	70	+63	26	126	−40	12 18	21	+70
43	77	+53	29	116	−35	2 15	21	+52
48	90	+43	32	107	−20	2 40	21	+50
53	100	+28	35	99	− 6	3 10	21	+48

In der vorstehenden Tabelle erscheint also die Kante 1,2 fast während der ganzen Zeit des Brennens der Lampe positiv, wird dann nach dem Auslöschen der Lampe stark negativ und geht zuletzt wieder ins Positive über.

Die erste positive Electricität von $8^h\ 22^m$ bis $9^h\ 8^m$ ist Actinoelectricität, welche durch das auf dem Boden der Schale liegende stark erhitzte Eisenfeilicht in der Kante 1,2 hervorgerufen wird. Dass diese Electricität nicht der beim Erwärmen der Masse entstehenden Thermoelectricität entspricht, ist sofort aus dem Umstande ersichtlich, dass sie zwischen $8^h\ 28^m$ und $8^h\ 35^m$ ein Maximum erreicht und dann trotz fortsteigender Temperatur abnimmt. Diese Abnahme entsteht dadurch, dass die Temperatur der Masse des Krystalles im Ganzen sich erhöht; infolge dessen wird die positive actinoelectrische Wirkung geringer, während die negative, thermoelectrische wächst. Die actinoelectrische überwiegt aber noch bis $9^h\ 8^m$. Nach dem Auslöschen der Lampe, wobei die Thür des Ofens offen blieb, und der Boden der Schale erkaltete, stieg dann die von der Erwärmung herrührende, negative Thermoelectricität in 2 Minuten bis −55.

1) Lampe mit kleiner Flamme angezündet.

2) Lampe ausgelöscht.

Durch die Abnahme der Temperatur der Krystallmasse wird aber die der Abkühlung entsprechende, positive Electricität hervorgerufen. Infolge dessen vermindert sich die noch von der Erwärmung herrührende negative Polarität und wird $9^h\ 37^m$ ganz neutralisirt. Nun erst tritt die positive Polarität der Abkühlung immer mehr hervor und ist bei dem guten Isolirungsvermögen des Krystalles noch nach $5^1/_2$ Stunden in beträchtlichem Grade auf der unberührten Kante 1.2 vorzufinden.

VII. *Ueber die Beziehung der electrischen Leitungsfähigkeit des Selens zum Lichte;* *von S. Kalischer.*

Das Selen gilt als ein Körper, dessen electrische Leitungsfähigkeit im Lichte besser ist als im Dunkeln. Allein eine auffällige Erscheinung, die sich mir bei einer der vor kurzem[1]) beschriebenen Selenzellen darbot, führte mich zu dem Resultate, dass der obige Satz in seiner Allgemeinheit nicht richtig ist, dass vielmehr das Selen in einer bisher nicht bekannten Modification existirt, deren Minimum der Leitungsfähigkeit nicht im Dunkeln liegt. Die erwähnte Erscheinung bestand darin, dass wenn die im zerstreuten Tageslichte befindliche Selenzelle, deren Electroden Kupferdrähte bildeten, momentan durch intensives Licht beleuchtet wurde, wodurch ein starker, Abnahme des Widerstandes anzeigender Ausschlag des Galvanometerspiegels eintrat, derselbe sich bald darauf umkehrte und nach Abblendung der Lichtquelle in kurzer Zeit weit über die ursprüngliche Ruhelage hinausging, die Selenzelle also schlechter leitete als vor der Einwirkung des Lichtes. Eine genauere Untersuchung ergab nun, dass intensives Licht regelmässig eine momentane Abnahme des Widerstandes zur Folge hatte, dass aber unmittelbar darauf,

1) Kalischer, Wied. Ann. **31.** p. 102. 1887.

wenn die Einwirkung des Lichtes fortdauerte, eine Zunahme des Widerstandes stattfand, welcher erst im Dunkeln ganz allmählich seinen ursprünglichen Werth wieder annahm. Das Licht bewirkte also eine vorübergehende Verschlechterung der Leitungsfähigkeit derart, dass das Selen im Dunkeln besser leitete als im Lichte. Die Rückkehr des Galvanometerspiegels nach Abblendung des Lichtes in die ursprüngliche Ruhelage erfolgte stets viel langsamer, als die Abweichung aus derselben unter Einwirkung des Lichtes und wurde daher seltener völlig abgewartet. Es erscheint auch recht bemerkenswerth, dass die Rückkehr in die Nullage nicht unmittelbar nach der Abblendung des Lichtes erfolgte, sondern die Ausweichung nach derselben Seite hin dauerte auch im Dunkeln noch ganz kurze Zeit fort, es fand also eine weitere Zunahme des Widerstandes im Dunkeln statt, ehe die Umkehr eintrat. Es liegt demnach hier gleichzeitig eine „Nachwirkung des Lichtes“[1]) im entgegengesetzten Sinne vor, als in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben worden ist.

Bei den Versuchen war der Widerstand der Selenzelle, welche sich in einem Kästchen mit Klappdeckel befand, vermittelst der Wheatstone'schen Drahtcombination im Dunkeln ausgeglichen worden, ehe die Lichteinwirkung stattfand. Aus den auf diese Weise angestellten, sehr zahlreichen Beobachtungen greife ich willkürlich einige Versuchsreihen heraus, um das, was ich in dieser Abhandlung mitzutheilen habe, zu begründen.

In den folgenden Tabellen zeigen wachsende Zahlen Abnahme des Widerstandes, abnehmende dagegen Zunahme desselben an.

1) Im Begriffe, diese Arbeit dem Druck zu übergeben, erhalte ich durch die Freundlichkeit des Hrn. N. Hesehus in Petersburg Kenntniss von einer von demselben bereits 1884 veröffentlichten Abhandlung (Exn. Rep. d. Phys. **20.** p. 490), worin die von mir in diesen Annalen beschriebene Erscheinung nicht blos eingehend erörtert, sondern auch mit demselben Namen belegt ist. Es bleibt mir nur übrig, mein Bedauern auszusprechen, dass diese Abhandlung mir entgangen ist, da durch dieselbe die zweite Hälfte meiner oben citirten Arbeit überflüssig gewesen wäre, welche somit nur als eine völlig unabhängig von Hrn. Hesehus gefundene Bestätigung seiner eigenen älteren Beobachtungen gelten kann.

Nullpunkt 435.

Nach Minuten	0	1	2	3	5	10	14	17,25
Ablenkung in hellem Tageslicht .	442	427	414	402	—	—	—	—
" im Dunkeln	395	398	403	406	412,5	424	431	435

Nullpunkt 433.

Nach Minuten	0	1	2	3	5	10	15
Ablenkung in hellem Tageslicht .	446	429	410	396	—	—	—
" im Dunkeln	382	384	—	394	399	410	417

Nach Minuten	20	25	31	37	40	45
Ablenkung in hellem Tageslicht .	—	—	—	—	—	—
" im Dunkeln	422	426	429	431	433	433

Während hiernach intensiveres Licht momentane Abnahme und bald darauf Zunahme des Widerstandes zur Folge hat, bewirkt schwächeres Licht sofortige Zunahme desselben, wie folgende Tabellen zeigen.

Nullpunkt 422.

Nach Minuten	0—0,5	1	2	3	4	5	7	10
Ablenkung in schwachem Tageslicht	335	300	260	229	213	196	—	—
" im Dunkeln	207	213	236	256	286	—	292	315

Nullpunkt 416.

Nach Minuten	0—1	2	3	5	7	10	12	15
Ablenkung in schwachem Gaslicht	282	236	214	185	171	158	153	145
" im Dunkeln	149	168	182	201	215	229	238	248,5

Nach Minuten	18	20	23	25	30	32	35
Ablenkung in schwachem Gaslicht	137	130	127	127	—	—	—
" im Dunkeln	257	262	268	271	280	283,5	288

Die in der letzten Tabelle wiedergegebenen Beobachtungen wurden Abends in einem durch einige Gasflammen mässig erhellten Zimmer gemacht. Die Versuche wurden übrigens auch in der Art variirt, dass nicht blos während der Widerstand der Selenzelle einen constanten Werth hatte, sondern auch während er im Dunkeln allmählich zu seinem

ursprünglichen Werthe zurückkehrte, Licht auf dieselbe auffiel; stets nahm der Widerstand unter Einfluss des Lichtes zu.

Ganz analog dieser verhielt sich eine andere Selenzelle, deren Electroden aus Kupfer-Messingdrähten bestanden. Folgende Tabellen mögen zum Nachweis dieses Verhaltens dienen.

Nullpunkt 444.

Nach Minuten	0	1	2	3	4	5	6	8 [1])	30	40	42
Ablenkung in hellem Tageslicht . . .	455	416	394	—	362	—	—	—	—	—	—
Ablenk. im Dunkeln	348,5	353,5	360	366	—	373,5	377,5	382	418,5	426,5	428

	Nullpunkt 422.					Nullpunkt 433.					
Nach Minuten	0—1	2	3	5,5	6	0—1	2	3	5	10	16
Ablenkung in schwachem Tageslicht .	327	—	—	—	—	347	325	312	—	—	—
Ablenk. im Dunkeln	372	392	401	418	422	343	373	383	406	426	433

Nullpunkt 417.

Nach Minuten	0—1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ablenkung in schwachem Gaslicht . .	318	293	277	265	265	—	—	—	—	—
Ablenk. im Dunkeln	307	331	—	340	349	360	367	368	372	377

Um eine Vorstellung von der Grösse der Widerstandsänderung unter dem Einflusse des Lichtwechsels zu geben diene Folgendes. Der Widerstand der Selenzelle war im Dunkeln zu 1879,2 S.-E. gefunden. Als nur schwaches Tageslicht auffiel, war:

Nach Minuten	2	4	6	9	10
Widerstand im Tageslicht . . .	1957	2012,5	2043,2	2090,6	—
" " Dunkeln	2166,6	2124,6	2102,8	—	2083,3

Nach Minuten	13	15	18	23	33
Widerstand im Tageslicht . . .	2110,96	—	2136,4	2156	2210
" " Dunkeln	—	2056,8	—	—	—

1) Hier wurde der Strom 21 Minuten lang unterbrochen, sonst aber alles ungeändert gelassen.

In einer anderen Versuchsreihe war der Widerstand im Dunkeln 1921 und zeigte folgende Aenderungen:

Nach Minuten	0,5	1	2	3	5	10	29,5	30
Widerstand im Tageslicht	—	2077,3	2145,5	2169,7	2248,4	2270	2349	—
Widerst. im Dunkeln	2305,8	—	2247,2	—	2179,5	2110,9	—	2043,7

Das Selen in der hier vorliegenden Modification verleugnet jedoch seine sonst bekannte Natur nicht völlig, insofern es für beide Zellen eine gewisse mittlere Lichtstärke gibt, unter deren Einfluss der Widerstand constant kleiner ist als im Dunkeln. Dieselbe konnte vermittelst einer leuchtenden Bunsenflamme hergestellt werden, die in dem sonst dunkeln Zimmer in der Nähe der Selenzellen angebracht war. Durch Variiren der Entfernung der Lichtquelle konnte bald Zunahme, bald Abnahme des Widerstandes erzielt werden. Die Wärmewirkung war hierbei durch Zwischenschaltung einer Alaunlösung möglichst ausgeschlossen.

Eine dritte Selenzelle, deren Electroden aus Messingdrähten bestanden, zeigte nur bei einer äusserst schwachen Beleuchtung einen grösseren Widerstand als im Dunkeln, nämlich unter Einfluss einer sehr kleinen, in mehr als $^1/_2$ m Entfernung aufgestellten Bunsenflamme, während sie sich jeder stärkeren Lichtquelle gegenüber normal verhielt.

Keine andere meiner Selenzellen, obwohl sie nach demselben, früher beschriebenen Verfahren[1]) hergestellt waren, wie die drei hier erwähnten, zeigte das merkwürdige, im Vorstehenden mitgetheilte Verhalten, sondern alle verhielten sich in bekannter Weise gegen das Licht.

Ich bin gegenwärtig nicht in der Lage, den Gegenstand weiter zu verfolgen, aber ich wollte nicht unterlassen, wenigstens die Thatsachen mitzutheilen, vielleicht regen sie andere zu weiteren Untersuchungen an. Insbesondere wäre zu ermitteln, ob die Natur der Electroden einen Einfluss auf das bisher unbekannte Verhalten des Selens ausüben, da die Electroden der anderen normal gegen das Licht sich verhaltenden Selenzellen aus

1) Kalischer, Wied. Ann. **31.** p. 103. 1887.

Drähten von Zink, Kupfer-Zink und Kupfer-Platin gebildet waren.

Die hauptsächlichsten hier mitgetheilten Beobachtungen wurden bereits im December vorigen Jahres gemacht. Mit der Zeit hat sich sowohl die Lichtempfindlichkeit, als auch der Widerstand erheblich verringert.[1]) Der Widerstand der zuerst genannten Zelle betrug, als die Versuche begonnen wurden, im Dunkeln 734 S.-E., am 6. Januar dieses Jahres 519, am 28. Februar 240 und ist gegenwärtig nur 93 S.-E. Ihr Verhalten gegen das Licht hat sich auch insofern geändert, als die Grenzen der Lichtstärke, innerhalb deren während der Dauer der Lichtwirkung der Widerstand ein Minimum erreicht, etwas andere geworden zu sein scheinen. Die Lichtintensität, bei welcher dies eintritt, ist grösser als früher.

Der Widerstand der aus Kupfer-Messingdrähten bestehenden Zelle war bei Beginn der Versuche 2012 S.-E., am 6. Januar dieses Jahres 1441, am 28. Februar 167 und beträgt gegenwärtig nur etwa 4 S.-E.

Endlich betrug der Widerstand der an dritter Stelle genannten Selenzelle bei Beginn der Versuche 24816 S.-E., am 6. Januar 20333, am 7. Februar 9798, am 28. Februar 6036 und beträgt gegenwärtig nur 235 S.-E. Ihr Verhalten gegen das Licht hat sich dem der beiden anderen Selenzellen allmählich genähert. Zerstreutes Tageslicht bewirkt Zunahme des Widerstandes, während ein Minimum desselben bei einer mittleren Lichtstärke, die durch eine leuchtende Bunsenflamme herzustellen ist, erreicht wird.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, Anfang Juni 1887.

---

1) Vgl. Kalischer, l. c. p. 104.

VIII. *Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung;* *von Dr. J. Gubkin.*

(Hierzu Taf. I Fig. 3—5.)

§ 1. Tritt ein electrischer Strom aus einer Salzlösung in eine Dampf- oder Gasatmosphäre über, so muss an der Oberfläche der Flüssigkeit electrolytisch Metall abgeschieden werden. Auf Vorschlag von Hrn. Warburg habe ich einige Versuche darüber angestellt, wie in solchen Fällen die Metallabscheidung vor sich geht.

§ 2. Am besten macht man den Raum über der Flüssigkeit luftleer. Es wurde dazu eine Fig. 3 dargestellte, mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten B und C versehene Glaszelle benutzt; B war galvanisch mit dem Metall überzogen, dessen Salzlösung man electrolysiren wollte. Die Flüssigkeit wurde bis zu $D' E'$ eingefüllt und etwa 10 Min. lang im Sieden erhalten, bis ihre Oberfläche 4—5 mm unter der Spitze des Drahtes C lag. Während der Dampf bei F ausströmte, wurde dieses Ende mit Siegellack verschlossen und nach dem Erkalten bei A abgeschmolzen. Die abgeschmolzene Zelle erwies sich genügend luftleer.

Um den Dampfdruck in der Zelle herabzusetzen, wurde der untere Theil derselben in Eis gestellt, der obere Theil durch Anwärmen von anhängender Flüssigkeit befreit.

Mit B wurde der Kupfer-, mit C der Zinkpol eines 1000gliedrigen Planté'schen Accumulators verbunden; C bedeckte sich dann in bekannter Weise mit negativem Glimmlicht.

§ 3. Als die Zelle salpetersaures Silber enthielt, wurde Folgendes beobachtet. Kurze Zeit nach Schluss des Stromes erschien gerade unter der Kathode C eine kleine runde Scheibe von hellglänzendem Silber. Indem sich deren Durchmesser vergrösserte, schwärzte sie sich in der Mitte, und bald bildete sich eine Reihe heller und dunkler concentrischer Ringe aus, die manchmal gefärbt erschienen; einige von ihnen zeigten radiale Zeichnungen und erhielten dadurch das Aussehen eines getheilten Kreises.

Die Scheibe sinkt nicht unter, wenn der Apparat vor Erschütterungen bewahrt bleibt.

§ 4. Enthält die Zelle Zinkvitriollösung, so sieht man kein Metall sich abscheiden. Betrachtet man aber die Oberfläche *DE* von unten, so bemerkt man, dass von der Oberfläche *DE* weisse Flocken von Zinkoxyd langsam in der Flüssigkeit hinabsinken. Das durch den Strom primär ababgeschiedene Zink wird daher in diesem Falle sogleich oxydirt.

§ 5. Mit Platinchloridlösung wurde der Versuch in dem Apparat Fig. 4 gemacht; über *B* sammelt sich hier das Chlor.

Kurze Zeit nach Schluss des Stromes wird *C* gegenüber ein matt schwarzes Platinstückchen sichtbar. Unterbricht man den Strom, so schwimmt dasselbe gegen die Wand des Gefässes; schliesst man den Strom wieder, so stellt es sich sogleich an den Ort, an welchem es gebildet wurde, der Spitze von *C* gerade gegenüber und verhindert so die Bildung eines neuen Stückchens. Wahrscheinlich rührt diese Erscheinung von electrischen Kräften her.

§ 6. In der Luft können diese Versuche mit dem Inductorium ausgeführt werden. Die Flüssigkeit wurde dabei, wie Fig. 5 zeigt, in einen Trichter gebracht. Der Schliessungsstrom wird durch die Funkenstrecke zwischen der Lösung und der Kathode abgehalten, der Oeffnungsstrom kommt zur Wirkung. Auf diese Weise wurden Versuche mit Silber, Zink und Kupferlösung ausgeführt. Man beobachtet dabei wesentlich dieselben Erscheinungen, welche oben beschrieben wurden. Nur ist hier der vom Strom durchflossene Raum und daher der Durchmesser der Silberscheibe kleiner, die concentrischen Ringe werden aber auch hier deutlich bemerkt.

Phys. Inst. der Univ. Freiburg i. B.

IX. *Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation; von Franz Streintz.*

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wiss. zu Wien, II. Abth., vom 31. März 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

II. Abhandlung.

(Hierzu Taf. I Fig. 6.)

Die vor mehreren Jahren über diesen Gegenstand mitgetheilten Versuche[1]) befassten sich mit den Erscheinungen, welche der bei der Electrolyse des Wassers abgeschiedene H auf der Oberfläche und im Inneren verschiedener Metalle hervorruft. Eine weitere Mittheilung sollte die galvanischen Erscheinungen beschreiben, welche der electrolytisch entwickelte O verursacht.

Als Grundlage für diese Versuche hätte auch dafür die von Fuchs angegebene Methode dienen sollen; es ist dies bekanntlich die einzige, welche gestattet, Potentialdifferenzen zwischen einer neutralen Platte und einer Electrode des Voltameters während des Durchganges des primären Stromes zu bestimmen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die erwähnte Methode nur innerhalb bestimmter Grenzen brauchbar ist, die schon bei der Untersuchung über die H-Polarisation theilweise überschritten worden waren. Aus diesem Grunde musste ich mich entschliessen, für die weiteren Versuche eine andere Methode zu wählen, um mit Hülfe derselben sowohl einige der früher mitgetheilten Beobachtungen zu berichtigen, als auch neue Resultate zu gewinnen.

Diese Methode ist bereits im verflossenen Jahre aus Anlass einer Untersuchung über das Planté'sche Secundärelement beschrieben worden.[2]) Sie wurde nur insofern abgeändert, als an Stelle des Polarisationsstromes der polarisirende Srom durch das Galvanometer geleitet wurde.

Fig. 6 gibt eine Skizze der Anordnung; dieselbe wird

---

1) F. Streintz, Wien. Ber. 86. p. 216. 1882; Wied. Ann. 17. p. 841. 1882.

2) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 181. 1886.

am besten zu überblicken sein, wenn man zwei Kreise unterscheidet: den Stromkreis, welcher durch Pfeile erkenntlich gemacht ist, und den „Potentialkreis“.

S bezeichnet eine electromagnetisch angeregte Stimmgabel von 64 Schwingungen und einer Schwingungsweite von ungefähr 1,5 cm. Diese letztere bot vollkommene Garantie, dass die Platinspitzen in z stets ausser Contact mit dem Quecksilber der gegenüberstehenden sorgfältig isolirten Näpfchen waren, wenn die Spitzen in z' in die ihnen entsprechenden Näpfchen tauchten.

K bedeutet die electrolysirende Kette, V das Voltameter, dessen Flüssigkeit aus einem Gemische von 95 Raumtheilen destillirten Wassers und 5 Raumtheilen chemisch reiner Schwefelsäure bestand; vor jeder Versuchsreihe wurde die Flüssigkeit durch längere Zeit ausgekocht, um sie von absorbirter Luft zu befreien. Das Voltameter hatte Trogform und war offen. Es stand mittelst eines Hebers in Verbindung mit dem Gefässe Z, welches mit einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol gefüllt war und eine Platte von amalgamirtem Zink enthielt. Der Verbindungsheber war mit destillirtem Wasser gefüllt und an seinen Enden mit thierischer Blase verbunden.

Das Electrometer E von Edelmann war wie früher zur Messung von ersten Ausschlägen eingerichtet. Die Aichung erfolgte mit Normalelementen von Clark; dieselben wurden derart in den „Potentialkreis“ geschaltet, dass ein Pol dauernd mit einem Quadrantenpaare, welches zur Gasleitung des Hauses geleitet war, in Verbindung stand, der andere Pol aber bei dem Punkte p eingeschaltet war und so vorher die Stimmgabelunterbrechung zu passiren hatte, bevor er zu dem anderen Quadrantenpaare geführt wurde. Ein Element rief eine Ablenkung von 140—144 Theilstrichen hervor, sodass 100 Striche ungefähr einem Volt entsprachen. Handelte es sich um Bestimmung hoher Potentialdifferenzen, dann wurde der unter dem Instrumente befindliche Hauy'sche Stab umgekehrt; nun entsprachen ungefähr 25 Striche einem Volt.

Bei kräftiger electrolysirender Kette — etwa von 7 Daniell aufwärts — zeigte das Electrometer einen geringen

Ausschlag, wenn der Punkt p gleichfalls mit der Gasleitung verbunden war. Die Ursache dieser die Messungen störenden Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, dass das Quadrantenpaar während der kurzen Zeit, durch welche es vermöge der Stimmgabelbewegung isolirt war, Electricität durch Convection aus der Luft aufnahm. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass die Erscheinung durch Anzünden von Gasflammen bedeutend verstärkt wurde. Aus diesem Grunde wurde die gesammte mit dem isolirten Quadrantenpaare verbundene Leitung durch Glasröhren geführt, welche wieder in Messingröhren staken. Die Messingröhren waren insgesammt mit der Gasleitung verbunden. In der That war damit jede Störung beseitigt.

Die Wippe W gestattete, jede der beiden Electroden des Voltameters mit der Zinkplatte am Electrometer zu vergleichen. Nach Ermittelung der vor Schliessen der Kette zwischen den Electroden und der Zinkplatte bestehenden (Anfangs-) Potentialdifferenzen konnten die Werthe für die O-Polarisation (M+O | M und für die H-Polarisation (M | M+H) bestimmt werden. Die Summe beider Einzelpolarisationen ergab dann die Gesammtpolarisation (M + O | M + H).

Das Galvanometer G befand sich in einem Zweige des Stromkreises, in welchen ausserdem noch die veränderlichen Widerstände ϱ und ϱ' eingeschaltet waren; es diente ausschliesslich zur Controle.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die beschriebene Anordnung hinter der von Fuchs für geringe electromotorische Kräfte gegebenen zurücksteht; denn dieselbe gestattet doch nicht, die Polarisation während der Wirkung der polarisirenden Kraft zu messen; die Stimmgabel ist eben nichts anderes, als eine regelmässig und dabei rasch functionirende Wippe. Mit ihrer Hülfe wird allerdings ein stationärer Zustand hergestellt werden, welcher dem wahren Zustande des Voltameters während der Strombeschickung zuweilen gleichkommen, denselben aber in manchen Fällen nie vollkommen erreichen wird.

Mit den bisher bekannten Mitteln dürfte es überhaupt nicht gelingen, dort, wo es sich um Messungen von Polari-

sationen handelt, die eine mehr oder minder lebhafte Gasentwicklung im Gefolge haben, eine einwurfsfreie Methode nach dem Muster der von Fuchs angegebenen zu gewinnen. Die veränderliche electromotorische Kraft der Polarisation ist mit dem veränderlichen Widerstande des Voltameters eben derart verbunden, dass keine von beiden Grössen von der anderen losgelöst werden kann.

Ich theile nun die Resultate mit, welche die Versuche mit Aluminium- und Silbervoltametern ergeben haben. Die Versuche mit Quecksilber, Platin, Palladium und Gold sollen in einer folgenden Mittheilung veröffentlicht werden.

1. Die Polarisation des Aluminiums.

Dieses Metall nimmt sowohl bezüglich seines Verhaltens zu H als zu O eine ganz exceptionelle Stellung ein. — Die H-Polarisation ist verhältnissmässig gering und verschwindet nicht nur unmittelbar nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes, sondern macht sogar einer entgegengesetzten Ladung der Electrode Platz. Krieg[1]) hat mit Hülfe des Bernstein'schen Rheotomes dieses Verhalten auch in Lösungen von KCl und KJ bestätigt gefunden. Fromme[2]) bezeichnet die Umkehrungserscheinung als „anomale Polarisation". — Die O-Polarisation hingegen steigt innerhalb weiter Grenzen mit der Vergrösserung der polarisirenden Kraft an, eine Erscheinung, auf welche zuerst Tait[3]) hinwies, und die von Beetz[4]) bestätigt gefunden wurde. Beide Physiker, ersterer mit Hülfe des Quadrantelectrometers, letzterer mittelst der du Bois'schen Compensationsmethode, kamen zu dem Resultate, dass die Polarisation bei entsprechender Vergrösserung der primären Kette bis auf 5,3 Daniell gebracht werden könne. Bei Anwendung einer Kette von 10 Grove-Elementen entfallen nach den Beobachtungen von Beetz 5 Daniells auf die

1) Krieg, Exner's Rep. d. Physik **21.** p. 805. 1885.

2) Fromme, Wied. Ann. **29.** p. 497. 1886; **30.** p. 77, 320 u. 504. 1887.

3) Tait, Phil. Mag. **38.** p. 243. 1869.

4) Beetz, Pogg. Ann. **156.** p. 456. 1875.

O-Polarisation, hingegen nur 0,3 Daniell auf die *H*-Polarisation. Doch genügte diese grosse Gegenkraft noch nicht, um die Verminderung der Stromstärke, welche ein im Kreise befindliches Aluminiumvoltameter hervorruft, hinreichend zu erklären, es musste vielmehr noch angenommen werden, dass sich an der Anode eine Schicht von Oxyd bilde, welche den Widerstand im Voltameter ausserordentlich vergrössert

Die für die Versuche verwendeten Electroden bestanden aus rechteckigen Platten, waren 4,1 cm lang und 3,7 cm breit und wurden vor jeder Versuchsreihe zuerst in verdünnte Salpetersäure gebracht und dann mit feinem Smirgelpapier auf das sorgfältigste polirt. War die Platte dadurch vollkommen blank geworden, so wurde sie mit der Zinkplatte electrometrisch verglichen. Zeigte sich eine Potentialdifferenz, welche 0,3 Volt nur um weniges überschritt, so war die Platte für die Versuche tauglich; in anderen Fällen musste sie nochmals dem Reinigungsverfahren unterzogen werden.

Die electromotorische Kraft der electrolysirenden Kette (e. K.) wurde innerhalb der Grenzen von 1,1 Volt (1 Daniell) und 28,8 Volt (15 Bunsen) variirt. In den Stromkreis war kein Rheostatenwiderstand geschaltet.

Ich theile nun die Zahlen für die beiden Polarisationen Al + O | Al und Al | Al + H mit.

1) e. K. = 1,1 Volt. Die Anfangspotentialdifferenzen zwischen Aluminium und Zink waren 0,308, beziehungsweise 0,313; nach Verlauf von 5 Minuten 0,310 und 0,312, nach weiteren 10 Minuten 0,313 und 0,312. Sie hatten sich also in einem Zeitraum von 15 Minuten nicht verändert.

Unter Berücksichtigung dieser Werthe ergaben sich während des durch 20 Minuten dauernden Stromschlusses:

	0^m	1^m	2^m	3^m	4^m	5^m	6^m	7^m
Al + O | Al =	0,58	—	0,76	—	0,75	—	0,76	—
Al | Al + H =	—	+0,02	—	0,02	—	0,02	—	0,02

	13^m	14^m	15^m	16^m	17^m	18^m	19^m
Al + O | Al =	—	0,79	—	0,79	—	0,79	—
Al | Al + H =	0,02	—	0,02	—	0,02	—	0,02.

Die Gesammtpolarisation betrug mithin 0,81 V. Unmittelbar nach Oeffnen des Stromes hatte Al | Al + H einen Werth — 0,02 erhalten, der sich im weiteren Verlauf kaum mehr änderte. Für Al + O | Al ergab sich, vom Augenblicke der Stromunterbrechung gezählt, folgender Verlauf nach:

1^m	3^m	5^m	7^m	15^m
0,51	0,28	0,18	0,10	0,00,

2) e. K. = 2,2 V. Anfangsdifferenz 0,32 und 0,31. Der Strom dieselbe Zeit wie vorher geschlossen:

	0^m	1^m	2^m	3^m	4^m	5^m	6^m	7^m	$\leqq 10^m$
Al + O | Al =	1,03	—	1,54	—	1,56	—	1,56	—	1,56
Al | Al + H =	—	+0,02	—	0,02	—	0,03	—	0,03	—

	11^m	12^m	13^m	14^m	15^m	16^m	17^m	18^m
Al + O | Al =	—	1,59	—	1,60	—	1,60	—	1,60
Al | Al + H =	0,03	—	0,03	—	0,03	—	0,03	—.

Auch hier nimmt die Polarisation bald einen constanten Werth an, welcher 1,63 V. beträgt. Nach Oeffnen des Stromes ergab sich für Al | Al + H wieder die Umkehrung, ungefähr in gleicher Grösse, wie früher; für Al + O | Al war der Verlauf nach:

1^m	3^m	5^m	7^m	9^m	11^m	13^m
0,65	0,50	0,40	0,31	0,27	0,26	0,26.

3) e. K. = 3,3 V. Anfangsdifferenz 0,33 und 0,33 V.

	0^m	1^m	2^m	3^m	4^m	5^m	6^m	7^m	8^m	9^m
Al + O | Al =	—	2,43	—	2,35	—	2,35	—	2,36	—	2,38
Al | Al + H =	+0,07	—	0,07	—	0,06	—	0,07	—	0,07	—

	11^m	12^m	13^m	14^m	15^m	16^m	17^m	18^m	19^m
Al + O | Al =	2,40	—	2,40	—	2,40	—	2,39	—	2,39
Al | Al + H =	—	0,07	—	0,07	—	0,07	—	0,07	—.

Die Gesammtpolarisation beträgt 2,47 V. Die Umkehrung trat in gleicher Weise ein, wie früher. Die *O*-Polarisation sank innerhalb einer halben Stunde von 1,8 V., welche Zahl unmittelbar nach Oeffnen der Kette gefunden wurde, auf 0,5 V., um sich dann auf dieser Höhe durch 3 Viertelstunden zu erhalten.

4) e. K. = 4,4 V. Anfangsdifferenz 0,33 und 0,35 V.

	0,5^{m}	1,5^{m}	2^{m}	3^{m}	4^{m}	5^{m}	6^{m}	7^{m}	8^{m}	9^{m}
Al + O | Al =	3,03	—	3,05	—	3,06	—	3,10	—	3,08	—
Al | Al + H =	—	+0,22	—	0,22	—	0,22	—	0,21	—	0,21
	10^{m}	11^{m}	12^{m}	13^{m}	14^{m}	15^{m}	16^{m}	17^{m}	18^{m}	
Al + O | Al =	3,07	—	3,10	—	3,08	—	3,10	—	3,10	
Al | Al + H =	—	0,20	—	0,21	—	0,21	—	0,20	—.	

Gesammtpolarisation = 3,30 V. Unmittelbar nach Oeffnen der Kette sank die *O*-Polarisation auf 1,7 V.; der weitere Verlauf bot kein bemerkenswerthes Moment.

5) e. K. = 5,5 V. Anfangsdifferenz 0,35 und 0,34 V

	0,5^{m}	1,5^{m}	2^{m}	3^{m}	4^{m}	5^{m}	6^{m}	7^{m}	8^{m}	9^{m}
Al+O | Al =	3,37	—	3,71	—	4,10	—	4,12	—	4,20	—
Al | Al+H =	—	+0,15	—	0,12	—	0,16	—	0,15	—	0,15
	10^{m}	11^{m}	12^{m}	13^{m}	14^{m}	15^{m}	16^{m}	17^{m}	18^{m}	19^{m}
Al+O | Al =	4,27	—	4,21	—	4,19	—	4,08	—	4,06	—
Al | Al+H =	—	0,16	—	0,15	—	0,15	—	0,15	—	0,16

Die *O*-Polarisation strebt einem Maximum zu, welches nach 10 Minuten erreicht ist; die *H*-Polarisation hält sich etwas unter der in 4) beobachteten.

6) e. K. = 7,7 V. Anfangsdifferenz 0,32 und 0,31 V.

	0,5^{m}	1^{m}	2^{m}	3^{m}	4^{m}	5^{m}	6^{m}	7^{m}	8^{m}	9^{m}
Al+O | Al =	4,70	—	4,90	—	4,99	—	5,08	—	5,15	—
Al | Al+H =	—	+0,10	—	0,09	—	0,10	—	0,09	—	0,09
	11^{m}	12^{m}	13^{m}	14^{m}	15^{m}	16^{m}	17^{m}	18^{m}	19^{m}	
Al+O | Al =	5,17	—	5,21	—	5,17	—	5,17	—	5,15	
Al | Al+H =	—	0,09	—	0,07	—	0,08	—	0,09	—.	

7) e. K. = 9,9 V. Anfangsdifferenz 0,34 und 0,32 V.

	1^{m}	2,5^{m}	3,5^{m}	5^{m}	6^{m}	8^{m}
Al + O | Al =	5,92	—	6,14	—	6,24	—
Al | Al + H =	—	0,08	—	0,08	—	0,05
	9^{m}	11^{m}	12^{m}	15,5^{m}	18^{m}	18,5^{m}
Al + O | Al =	6,27	—	6,40	6,26	—	6,02
Al | A + H =	—	0,05	—	—	0,05	—.

Diesmal war der primäre Strom durch eine Stunde geschlossen belassen. Die *O*-Polarisation schwankte während dieser Zeit zwischen den Grenzen 5,8 und 6,4 V. hin und her. Unmittelbar nach Oeffnen des Stromes betrug jene nur mehr 2,1 V., 3 Minuten später noch 1 V. Die *H*-Po-

larisation nahm nach Oeffnen des Stromes den Werth $-0{,}05$ V. an.

8) e. K. = 12,1 V. (11 Daniell.)

	1^m	2^m	$3{,}5^m$	4^m	6^m
Al + O | Al =	—	7,12	—	7,36	—
Al | Al + H =	0,06	—	0,08	—	0,06

	$7{,}5^m$	9^m	$11{,}5^m$	14^m	16^m	18^m
Al + O | Al =	7,42	—	7,22	7,15	—	7,00
Al | Al + H =	—	0,08	—	—	0,07	—.

Nach Oeffnen der Kette betrug die O-Polarisation 1,1 V., die *H*-Polarisation $-0{,}13$ V.

9) e. K. = 19,2 V. (10 Bunsen).

	$0{,}5^m$	$1{,}5^m$	3^m	5^m	8^m	15^m
Al + O | Al =	11,60	12,35	13,52	13,08	13,51	13,22.

Al | Al + H änderte sich kaum und belief sich auf 0,20 Volt.

Unmittelbar nach Oeffnen war die *O*-Polarisation wieder auf ungefähr 1,5 Volt gesunken. Die Gasentwickelung an den Electroden war auch jetzt noch sehr sparsam und dürfte etwa jener entsprechen, welche 4 Daniells an Platinplatten von gleicher Oberfläche hervorzurufen vermögen. Am Stimmgabelnäpfchen *z* entstand unmittelbar nach Schliessen der Kette ein prasselnder Oeffnungsfunke, der aber schon nach 2 Secunden unhörbar und auch fast unsichtbar wurde.

10) e. K. = 28,8 V. (15 Bunsen).

Die *O*-Polarisation stieg 3 Minuten nach Schliessen der Kette auf ungefähr 17 Volts; es war dies der grösste Werth, welcher mit der Stimmgabelmethode beobachtet werden konnte. Die *H*-Polarisation betrug 0,15 Volt. Die Stromstärke, welche mit einem Federgalvanometer — Ammeter nach Kohlrausch — gemessen wurde, sank in wenigen Secunden von 6 Ampère auf etwa 0,25 Ampère. Wurde die Anode durch Platin, Gold oder Silber ersetzt, so stieg die Stromstärke sofort wieder auf 6 Ampère. Die Vertauschung der Kathode mit einem anderen Metalle brachte, wie auch aus den electrometrischen Messungen nicht anders erwartet werden konnte, keine Aenderung der Stromstärke hervor.

Diese enorme Verminderung der Stromstärke erscheint durch die hohe Gegenkraft allein hinreichend erklärt, wenn man bedenkt, dass diese letztere im geschlossenen Stromkreise jedenfalls noch bedeutender sein wird, als nach einer Wippenmethode gefunden werden konnte.

Die Anode bewahrte ihr metallisches Ansehen noch mehrere Minuten nach erfolgtem Stromschlusse; erst wenn das Maximum der *O*-Polarisation überschritten war, überzog sich die Platte allmählich mit einer grauen, ausserordentlich schwer zu beseitigenden Schicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Schicht einen sehr bedeutenden Widerstand besitzt, und die Ursache ist, dass die *O*-Polarisation nach Erreichung des Maximums fortwährenden Schwankungen unterliegt.

Aus der Zunahme von 3,5 Volts, welche die *O*-Polarisation erfährt, wenn statt einer Kette von 10 Bunsen eine solche von 15 Bunsen electrolysirt, musste geschlossen werden, dass dieselbe bei entsprechender Verstärkung der Kette noch einer weiteren Steigerung fähig sein werde. Ich beabsichtige deshalb, Versuche mit einer im Institute befindlichen Siemens'schen Dynamomaschine, welche eine Klemmenspannung von 50 Volts liefert, anzustellen.

11) Bei den Versuchsreihen 1 bis 10 befand sich kein Rheostatenwiderstand im Stromkreise. Nun wurden bei einer Kette von 9 Daniell Beobachtungen angestellt, bei denen ϱ zwischen 5 und 500 Ohm variirt wurde.

Die *O*-Polarisation erreichte folgende Werthe:

ϱ	5	10	50	500 Ohm,
Al + O | Al	5,3	3,9	2,9	1,5 Volt.

Es stellte sich ferner heraus, dass die *O*-Polarisation um so langsamer einem Maximalwerthe zustrebte, je mehr Widerstand sich in der Leitung befand. War endlich ein Maximum erreicht, und blieb der Strom noch ferner geschlossen, so traten Schwankungen um einen mehr oder weniger unter dem Maximum gelegenen Mittelwerthe ein. Die angegebenen Zahlen sind mit Ausnahme der letzten Zahl Maximalwerthe. Dieselben wurden bei 5 Ohm nach

16 Minuten, bei 50 Ohm nach einer halben Stunde erreicht. Bei 500 Ohm Widerstand hingegen war die *O*-Polarisation während der ganzen Beobachtungsdauer — über 3 Stunden — erst in rascher, dann in verlangsamter Zunahme begriffen; die endlich beobachtete Potentialdifferenz von 1,5 Volt wird noch unter dem Maximalwerthe liegen.

Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich die Resultate, welche die Reihen 1 bis 10 ergaben, in einer Tabelle zusammengestellt. In derselben bezeichnen die in der ersten Columne enthaltenen Zahlen die jeweiligen Potentialdifferenzen der e. K., die Zahlen der zweiten Columne die während der Beobachtungsdauer von 20 Minuten gefundenen grössten Werthe der *O*-Polarisation, die Zahlen der dritten Columne die Werthe für die *H*-Polarisation. Sämmtliche Werthe sind in Volts ausgedrückt. Eine vierte Columne endlich enthält den Quotienten $n = (\mathrm{Al} + \mathrm{O} \mid \mathrm{Al}) / \mathrm{e.\,K.}$, welcher die jeweilige *O*-Polarisation pro Volt angibt.

e. K.	Al + O | Al	Al | Al + H	n	e. K.	Al + O | Al	Al | Al + H	n
1,1	0,79	0,02	0,72	7,7	5,21	0,10	0,68
2,2	1,60	0,03	0,73	9,9	6,40	0,08	0,65
3,3	2,40	0,07	0,73	12,1	7,42	0,08	0,61
4,4	3,10	0,22	0,70	19,2	13,52	0,20	0,70
5,5	4,27	0,15	0,78	28,8	17,00	0,15	0,59

Ueberraschend ist die innerhalb so weiter Grenzen stattfindende Proportionalität der *O*-Polarisation mit der electromotorischen Kraft der Kette. Die Uebereinstimmung wäre vielleicht innerhalb des Intervalles von 1,1 bis 19,2 Volts noch besser geworden, wenn es gelungen wäre, mit der electromotorischen Kraft auch die Stromstärke in gleicher Weise zu verändern. Ich glaube, dies aus dem Zurückbleiben der Werthe von n bei einer e. K. von 9,9 und 12,1 schliessen zu können; in diesen beiden Fällen dienten nämlich 9, beziehungsweise 11 Daniell zur Zersetzung; der innere Widerstand derselben wird bei dem jedenfalls nicht bedeutenden Widerstande des Voltameters und dem geringen Leitungswiderstande die Ursache sein, dass die Stromintensität mit der electromotorischen Kraft nicht gleichen Schritt halten konnte. Eine Bestätigung dafür liegt darin, dass bei An-

wendung von Bunsenelementen, welche nur den dritten bis vierten Theil des Widerstandes einer gleichen Anzahl von Daniells besitzen, n wieder seinen normalen Werth erhielt, wie dies aus der vorletzten Reihe ersichtlich ist. Der bei einer e. K. von 28,8 Volts beobachtete Werth der O-Polarisation liefert eine Verhältnisszahl n, welche kleiner ist, als alle vorhergehenden. Wahrscheinlich fällt die Grenze der Proportionalität zwischen e. K. = 19 und 28.

Die O-Polarisation des Aluminiums steht im Gebiete der galvanischen Polarisation ganz vereinzelt da und scheint noch am ehesten ein Analogon in der electromotorischen Kraft des galvanischen Kohlenlichtbogens zu finden. Ausgeschlossen ist die Annahme, dass die O-Polarisation durch irgend welche secundär an der Anode gebildete chemische Verbindung erklärt werden könne. Denn in diesem Falle müsste sie sich wohl früher einem constanten Werth nähern und könnte auch nicht unmittelbar nach definitiv erfolgtem Oeffnen der Kette so enorm absinken.

Der Versuch einer Formirung von Aluminium nach Art des von Planté für Blei angegebenen Verfahrens war ein völlig aussichtsloses Unternehmen. Die Polarisation sank stets mit ungeminderter Schnelligkeit ab. Hatte die Anode schon das Maximum der Polarisation erreicht, und wurde nun der Strom unterbrochen, um nach einiger Zeit von neuem im gleichen Sinne geschlossen zu werden, so erhielt die Anode augenblicklich wieder einen entsprechend hohen Werth der Polarisation. Dieser Versuch war besonders bei Anwendung einer Kette von vielen Bunsen deshalb auffallend, weil sich an der Stimmgabelunterbrechung kein Oeffnungsfunke bildete, und das Federgalvanometer sofort den niedersten Werth anzeigte. Es scheint also eine Art latenter O-Polarisation zu bestehen.

Wurde hingegen nach Unterbrechung des primären Stromes derselbe im entgegengesetzten Sinne geschlossen, so war an keiner Electrode ein allmählicher Uebergang von der anodischen zur kathodischen Ladung und umgekehrt zu bemerken, sondern es zeigten sich gleich die der neuen Stellung der Platten zukommenden Polarisationswerthe.

In Salpetersäure zeigt Aluminium die hohe Gegenkraft nicht. Das Metall verhält sich in diesem Electrolyten vollkommen normal.

Die Werthe für die *H*-Polarisation zeichnen sich durch grosse Unregelmässigkeit aus. Sie liefern den Beweis, dass die Methode von Fuchs in manchen Fällen durch eine andere Methode nicht zu ersetzen ist. Die *H*-Polarisation ergab sich nach meinen in der ersten Untersuchung mitgetheilten Versuchen, welche mit Drähten angestellt wurden, bei geschlossenem Stromkreise unter Anwendung einer electrolysirenden Kette von 3 Daniells zu 0,53 bis 0,57 Daniell, bei Anwendung einer solchen von 5 Daniells zu 0,55 bis 0,60 und endlich bei 10 Daniells zu 0,53. Man wird daher sagen können, dass sie von 3,3 Volts e. K. an constant bleibt. Nun tritt aber unmittelbar nach Oeffnen der Kette die bekannte Umkehrungserscheinung auf, deren Intensität in einer Abhängigkeit von der Menge des in der Zeiteinheit entwickelten *H*, also von der Stromstärke, zu stehen scheint. Wenn man dies berücksichtigt, wird man von einer Wippenmethode von vornherein keine zu irgend welchen Schlüssen geeigneten Werthe erwarten können.

2. Die Polarisation des Silbers.

Die Electroden bestanden gleichfalls aus Platten von denselben Dimensionen wie bei Aluminium.

Die Anfangspotentialdifferenzen zwischen Silber und Zink bewegten sich unmittelbar nach dem Eintauchen der spiegelblanken Silberplatten innerhalb der Grenzen von 1,15 und 1,30 Volt. Sobald aber die Platten 5, längstens 15 Minuten von der verdünnten Schwefelsäure umgeben waren, glichen sich etwaige Differenzen zwischen denselben aus; sie erhielten dann einen nicht weiter veränderlichen Werth von je 1,20 Volt gegen die Zinkplatte. Aus diesem Grunde wurde das Voltameter vor jeder Versuchsreihe ungefähr eine halbe Stunde sich selbst überlassen.

Electrolysirend wirkten Kräfte von 1,1 Volt (1 Daniell) bis 9,9 (9 Daniell) aufwärts. Es ergaben sich für die beiden Polarisationen (Ag + O | Ag und Ag | Ag + H) folgende Werthe,

welche in bestimmten Intervallen nach erfolgtem Kettenschluss beobachtet wurden:

1) e. K. = 1,1 V.

	4^m	5^m	$6{,}5^m$	8^m	$9{,}5^m$	
Ag + O | Ag =	—	0,15	—	0,18	—	
Ag | Ag + H =	0,63	—	0,44	—	0,59	
	11^m	12^m	14^m	16^m	18^m	20^m
Ag + O | Ag =	0,17	—	0,16	—	0,17	—
Ag | Ag + H =	—	0,62	—	0,53	—	0,53.

2) e. K. = 2,2 V.

	1^m	2^m	3^m	$4{,}5^m$	6^m	7^m	8^m	$9{,}5^m$
Ag + O | Ag =	—	0,19	—	0,15	—	0,27	—	0,20
Ag | Ag + H =	0,86	—	0,87	—	0,86	—	0,88	—
	11^m	12^m	13^m	$14{,}5^m$	18^m	22^m	24^m	$31{,}5^m$
Ag + O | Ag =	—	0,18	—	0,19	0,19	—	—	—
Ag | Ag + H =	0,90	—	0,95	—	—	0,96	0,90	0,85.

Die Anode überzog sich schon nach 3 Minuten mit einer schwarzen Schicht; die Kathode blieb zuerst noch blank; gut sichtbare *H*-Entwickelung. Nach ungefähr 30 Minuten überzog sich auch die Kathode mit einem dichten, büschelförmig gegen das untere Ende der Platte sich ausbreitenden Beschlag. Das Entstehen desselben wurde gleichzeitig mit der Abnahme der *H*-Polarisation beobachtet. Nach Poggendorff[1]) besteht der Beschlag aus metallischem Silber. Unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes wird derselbe grau; sobald der Strom von neuem geschlossen wird, verdunkelt sich jener sogleich wieder.

Die beiden Polarisationen verschwanden in den Fällen 1) und 2) kurze Zeit nach erfolgtem Oeffnen des Stromes.

3) e. K. = 3,3 V.

	1^m	2^m	3^m	4^m	5^m	6^m	7^m	8^m	9^m
Ag + O | Ag =	—	1,21	—	1,21	—	1,24	—	1,24	—
Ag | Ag + H =	0,84	—	0,86	—	0,85	—	0,85	—	0,85
	10^m	11^m	12^m	13^m	14^m	15^m	16^m	17^m	18^m
Ag + O | Ag =	1,25	—	1,26	—	1,27	—	1,26	—	1,26
Ag | Ag + H =	—	0,84	—	0,85	—	0,84	—	0,84	—.

Der kathodische Beschlag erschien bald nach Stromschluss. Er dürfte die Ursache sein, dass die Werthe für

1) Poggendorff, Pogg. Ann. **75.** p. 337. 1848.

die *H*-Polarisation unter jenen in 2) gefundenen liegen. Nach Unterbrechung des Stromes ergab sich für Ag | Ag + H ein sehr geringer Rest der Polarisation (0,04 Volt nach 1 Minute), für Ag + O | Ag hingegen nach:

0^m	2^m	7^m	15^m	25^m
1,08	1,03	0,93	0,86	0,04

4) e. K. = 5,5 V.

	1^m	2^m	3^m	4^m	5^m	6^m	
Ag + O | Ag =	—	1,31	—	1,34	—	1,36	
Ag | Ag + H =	0,73	—	0,76	—	0,77	—	
	7^m	8^m	9^m	15^m	16^m	18^m	19^m
Ag + O | Ag =	—	1,36	—	1,36	—	1,36	—
Ag | Ag + H =	0,78	—	0,78	—	0,78	—	0,78.

5) e. K. = 7,7 V.

	1^m	2^m	3^m	4^m	$6{,}5^m$	8^m
Ag + O | Ag =	—	1,30	—	1,40	—	1,43
Ag | Ag + H =	0,67	—	0,66	—	0,67	—
	$9{,}5^m$	11^m	$12{,}5^m$	14^m	16^m	18^m
Ag + O | Ag =	—	1,44	—	1,44	—	1,44
Ag | Ag + H =	0,67	—	0,66	—	0,68	—.

6) e. K. = 9,9 V.

	1^m	2^m	3^m	4^m	8^m	9^m	10^m
Ag + O | Ag =	—	1,32	—	1,37	1,37	—	1,37
Ag | Ag + H =	0,79	—	0,83	—	—	0,90	—
	11^m	15^m	17^m	18^m	19^m	29^m	30^m
Ag + O | Ag =	—	1,37	—	1,37	—	1,37	—
Ag | Ag + H =	0,93	—	0,96	—	0,96	—	0,96.

Aus den Versuchsreihen geht hervor: Die *O*-Polarisation erreicht bei einer electrolysirenden Kette, deren electromotorische Kraft der dreier Daniells ungefähr gleichkommen wird, nahezu ihren Maximalwerth. Derselbe beträgt 1,3 bis 1,4 Volt.

Die *H*-Polarisation hingegen befindet sich schon bei einem von 2 Daniell gelieferten Strome auf einem Maximalwerth (0,96 Volt); bei Anwendung von kräftigeren Ketten sinkt die *H*-Polarisation mit der Vergrösserung der electrolysirenden Kraft, um erst bei Anwendung von 9,9 Volts e. K. wieder denselben Werth zu erhalten, welchen sie schon bei 2,2 Volts besessen hatte.

Diese Beobachtungen finden sich sowohl qualitativ wie

quantitativ in guter Uebereinstimmung mit jenen, welche nach der Methode von Fuchs angestellt wurden. Ich glaube, die Erscheinungen der *H*-Polarisation in der bereits oben kurz angedeuteten Weise erklären zu können: Der aus metallischem Silber bestehende Beschlag der Kathode wird sich um so dichter entwickeln, je grösser die Stromintensität ist. Durch den Beschlag aber wird die Stromdichte verringert werden, weil die Oberfläche der Kathode dadurch eine Vergrösserung erfährt. Mit der Verringerung der Stromdichte sinkt auch die Dichte des *H* an der Oberfläche und damit offenbar die *H*-Polarisation. Dadurch wird erklärlich, dass eine geringe Kraft zur Hervorrufung des Maximums der *H*-Polarisation an einer blanken Oberfläche hinreicht, dass aber eine sehr beträchtliche Kraft erforderlich ist, um dasselbe Maximum an einer mit aufgelöstem Silber dicht umgebenen Platte hervorzurufen.

Die Auflockerung des Silbers an der Kathode einerseits, die Bildung eines Peroxydes (Ag_2O_2) an der Anode andererseits, liessen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass Silber zu Secundärelementen geeignet ist. Versuche, welche ich mit einer Kette von 4,4 Volts angestellt habe, bestätigen diese Vermuthung. Die electromotorische Kraft eines Secundärelementes ist gering (1 Volt), und wird wie bei Blei ausschliesslich auf Kosten der Anode geliefert. Die Kathode besitzt nach Oeffnen des primären Stromes einen Polarisationsrest von 0,04 bis 0,05 Volt, welcher nach 4 oder 5 Minuten verschwunden ist.[1])

Phys. Inst. der Univ. Graz.

---

1) In einer jüngst veröffentlichten Untersuchung (Wied. Ann. **31.** p. 412 ff. 1887) benutzte Hr. Häberlein die von Aulinger und mir über das Planté'sche Secundärelement mitgetheilten Daten, um „überhaupt zu einem klaren Urtheile über die Veränderungen der Electroden zu gelangen". Nachdem er die bereits von uns gezogenen Schlüsse mit grosser Vollständigkeit recapitulirt, findet er, dass „unsere Beobachtungen leider schon deshalb nicht genügen, weil bei ihnen offenbar nur die negative Electrode den Verfall bedingte." Dem gegenüber sei bemerkt, dass wir deshalb Electroden von gleich grosser Oberfläche gewählt hatten, um eben in die Lage zu kommen, eine Kritik an den in derselben Weise hergestellten, in die Praxis eingeführten Secundärelementen üben zu können.

X. *Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Budde über meine Experimentaluntersuchung über die Fortführung der Wärme durch den galvanischen Strom; von H. Haga.*

In diesen Annalen hat Hr. Budde[1]) Bemerkungen gemacht zu zwei Schlussfolgerungen in meiner Arbeit: „Experimentaluntersuchung über die Fortführung der Wärme durch den galvanischen Strom“.[2]) Ich erlaube mir, Folgendes auf diese Bemerkungen zu erwidern.

Die erste beruht auf einem Missverständniss: p. 183 meiner Abhandlung habe ich die Bemerkung gemacht, dass während aus der Thatsache der Umkehrung der Stromesrichtung in einer Thermokette das Vorhandensein des Thomson'schen Phänomens in den Metallen folgt, nicht umgekehrt aus diesem Phänomen ohne weiteres das Umkehren erklärt werden kann. Während Fig. 1 l. c. den Verlauf der Potentialfunction in der Thermokette Kupfer-Eisen ohne Berücksichtigung des Thomson'schen Phänomens darstellt, gibt die Fig. 2 den Verlauf dieser Function falls man den Thomson-Effect in Rechnung zieht (also nicht, wie Hr. Budde meint, bei grösseren Temperaturunterschieden). Es folgt, dass die Potentialniveaudifferenz nur erhöht wird, sodass man nothwendig als Ursache des Nullwerdens und der Umkehrung des Stromes nicht etwa kleine Abweichungen von der einfachen Relation $E_T = \varepsilon T$, sondern eine völlige Aenderung im thermoelectrischen Betragen annehmen muss, wodurch ein Verlauf der Potentialfunction entstehen kann, wie ihn z. B. Mascart und Joubert und auch Hr. Budde gezeichnet haben.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die Frage, was man bei der Clausius'schen Hypothese über die Ursache des Thomson'schen Phänomens unter „Aenderungen des Molecularzustandes“ zu verstehen habe. In seinem Werke: „Die mechanische Behandlung der Electricität“ p. 191, wo Clausius diese Hypothese aufstellt, wird hingewiesen 1. auf

1) Budde, Wied. Ann. **30.** p. 665. 1887.
2) H. Haga, Wied. Ann. **28.** p. 179. 1886.

die durch die Wirkung der Wärme verursachten Aenderungen in Härte, Elasticität und Sprödigkeit beim Stahl, 2. auf Unterschiede in der Krystallisation im Antimon durch den Unterschied in der Erkaltungsgeschwindigkeit, 3. auf die von Magnus in einem Metalle beobachteten Thermoströme, die ihren Grund in dem verschiedenen Zustande seiner Theile, besonders in der verschiedenen Härte haben. Clausius fährt dann fort: „Da demnach durch verschiedene Behandlung in den Theilen eines Metalles bleibend ein solcher Unterschied des Zustandes entstehen kann, dass sie sich in Bezug auf die Bildung von thermoelectrischen Strömen wie verschiedene Metalle verhalten, so ist es wohl keine unwahrscheinliche Annahme, dass auch durch Temperaturverschiedenheit vorübergehend ein solcher Unterschied hervorgerufen werden könne.“

Meiner Meinung nach sind die hier genannten Zustandsänderungen keine anderen, als Aenderungen in der Anordnung der ponderablen Molecüle, und wenn ich nicht irre, ist in den besten Handbüchern die Clausius'sche Hypothese in gleicher Weise aufgefasst: So Wiedemann[1]): „Dasselbe (das Thomson'sche Phänomen) kann einfach auf die durch die Erwärmung erzeugten Structuränderungen der Metalle beruhen. Werden dieselben hierdurch je nach ihrer besonderen Natur weicher oder härter, so muss der Uebergang des Stromes aus heisseren zu kühleren Stellen oder umgekehrt, entsprechend dem Peltier'schen Phänomen, besondere Erwärmungen und Erkältungen hervorrufen.“ So Rühlmann[2]): „Auch in Flüssigkeiten ist es noch nicht gelungen, und wird es voraussichtlich nicht gelingen, denselben (Wärmetransport) nachzuweisen.“

Gleichfalls Wüllner[3]): „Eine derartige Veränderung der molecularen Beschaffenheit (krystallinisches Gefüge oder verschiedene Härte) kann aber auch vorübergehend durch Temperaturerhöhung hervorgebracht werden . . .“

Diese so aufgefasste Clausius'sche Hypothese wollt[e]

1) Wiedemann, Electricität. 2. p. 431. 1883.

2) Rühlmann, Die mechanische Wärmetheorie. 2. p. 768.

3) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. 4. p. 66-8.

ich dadurch prüfen, dass ich das Thomson'sche Phänomen in Quecksilber untersuchte. Meine Untersuchung, die ganz unabhängig von der theoretischen Arbeit des Hrn. H. A. Lorentz geschah, zeigte, dass im Quecksilber das Thomson'sche Phänomen nur $^1/_3$ war von dem im Wismuth. Deshalb mein Schluss, den ich als ganz richtig ansehe: das Thomson'sche Phänomen kann nicht durch Structuränderungen bedingt sein. Wenn aber als die Ursache einer Erscheinung Structuränderungen angenommen werden, muss man erwarten, dass die Grösse der Erscheinung mit der der Structuränderungen zusammenhängt.

Ich constatire übrigens, dass Hr. Budde selbst keine Structuränderungen im Sinne der obengenannten Clausius'schen Hypothese annimmt, sondern den Thomsoneffect erklärt aus einer Aenderung in der Beziehung zwischen der in den Metallen enthaltenen Electricität und den in ihnen enthaltenen ponderablen Theilchen. Hiermit wird wohl jeder einverstanden sein: alle electrischen Erscheinungen, also auch die Thomson'sche, werden ja von jener Beziehung und deren Aenderungen abhängen.

Groningen, Mai 1887.

XI. *Neuere Versuche über die Magnetisirungsformel; von A. von Waltenhofen.*

Bei den Rechnungen, welche ich ausgeführt habe, um die theoretische Begründung der von Uppenborn aufgestellten Regel für die Bewickelung der Electromagnete der Dynamomaschinen zu untersuchen[1], war ich zuerst veranlasst, eine Magnetisirungsformel in Anwendung zu bringen, welche als vereinigter Ausdruck der von Dub aufgefundenen empirischen Gesetze für den Einfluss der Länge und des Durchmessers betrachtet werden kann und folgendermassen lautet:

(1) $$y = k \,.\, n i \sqrt{l^3 d},$$

1) A. v. Waltenhofen, Zeitschr. f. Electrotechnik. 2. p. 163. 1884.

wobei y das magnetische Moment, n die Anzahl der magnetisirenden Drahtwindungen, i die Stromstärke, l und d beziehungsweise die Länge und den Durchmesser des magnetisirten Stabes bedeuten.

Diese Formel gilt, wie ersichtlich, nur innerhalb derjenigen Grenzen, innerhalb welchen das Lenz-Jacobi'sche Proportionalitätsgesetz zutrifft, was nach meinen Untersuchungen bis zu Sättigungsgraden von etwa 30 bis 50 Proc. der Fall ist.[1])

Aber auch innerhalb dieser Grenzen ist die Magnetisirungsformel für praktische Anwendungen ziemlich werthlos, solange man den Zahlenwerth des Coëfficienten k nicht kennt.

Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit bemüht, diesen Zahlenwerth ausfindig zu machen, resp. die Grenzen, innerhalb welchen derselbe schwankt, wenn man die bis jetzt vorliegenden Beobachtungsresultate in Betracht zieht.

Leider sind für diesen Zweck die meisten bis jetzt durchgeführten Untersuchungen über das Magnetisirungsgesetz nicht verwendbar, weil bei denselben, mit wenigen Ausnahmen, nicht mit absoluten Einheiten gemessen wurde. Glücklicherweise haben meine eigenen durchwegs absoluten Messungen ein genügend umfangreiches Material mir an die Hand gegeben.[2])

Es ergab sich zunächst, dass der Zahlenwerth von k, wenn y in absoluten Einheiten $C^{5/2} G^{1/2} S^{-1}$, ferner i in Ampère und l und d in Centimetern gemessen werden, zwischen den Grenzen 0,1 und 0,2 liegen müsse[3]) und in einer Abhandlung über die Formeln von Müller und Dub, welche im 27. Bande dieser Annalen erschienen ist, habe ich die Zahl 0,135 als einen mit sehr ausgedehnten Versuchen ziemlich gut übereinstimmenden Mittelwerth angegeben.

---

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. **61.** p. 796. 1870.

2) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. **52.** p. 87. 1865 u. **61.** p. 771 u. 739. 1870. — Wied. Ann. **27.** p. 638. 1886.

3) A. v. Waltenhofen, Zeitschr. f. Electrotechnik. **4.** p. 12. 1886. [Die im Zusatze am Schlusse dieser Abhandlung gegebene Formel (35) habe ich in der oben citirten Abhandlung in Wied. Ann. berichtigt.]

Die Dimensionen der Eisencylinder, welche ich bis dahin untersucht hatte, waren zwischen den Grenzen: 1 cm Durchmesser und 9 cm Länge bis 7 cm Durchmesser und 27 cm Länge.

Ich habe nun seither Gelegenheit gehabt, mit einem noch viel grösseren Electromagnet Versuche zu machen, wohl dem grössten, welcher bis jetzt solchen Messungen unterworfen worden ist, nämlich mit einem Schenkel einer Edison'schen Dynamomaschine, welcher mir von der Firma Brückner, Ross und Cons. freundlichst zur Verfügung gestellt worden ist.

Derselbe (ich werde ihn mit XVI bezeichnen) hat einen Eisenkern von 23,4 cm Durchmesser und 52 cm Länge und ist mit 2628 Drahtwindungen versehen.

Dieser sammt Bewickelung etwa 215 kg schwere Electromagnet wurde im Garten des electrotechnischen Instituts auf hölzernen Böcken horizontal gelegt und so gerichtet, dass er einer 5 Meter davon entfernten Declinationsbussole[1]) in der ersten Hauptlage gegenüber lag. Die Entfernung 5 m war von Mitte zu Mitte gemessen; auch wurde darauf gesehen, dass die Bussole möglichst annähernd in der durch die Axe des Electromagnets gelegten Horizontalebene sich befand.

Das magnetische Moment der Magnetisirungsspirale wurde aus den Abmessungen der 12 Lagen zu je 219 Windungen berechnet und in runder Zahl für 1 Ampère = 140 000 C.-G.-S.-Einheiten gefunden.

Den magnetisirenden Strom lieferte eine Schuckert'sche Compoundmaschine (Modell JL_3), von welcher die Leitung aus dem Maschinenhause in den Garten geführt war, mit Einschaltung eines Siemens und Halske'schen Drahtsiebrheostaten zur Regulirung der Stromstärke. Eine weitere Regulirung (durch Spannungsänderung) gestattete noch der Nebenschlussrheostat der Compoundmaschine.

Aus den an der Bussole gemachten Ablesungen wurde,

---

1) Die Aluminiumzeiger der 3 cm langen Magnetnadel spielen auf einer Kreistheilung von 9 cm Durchmesser.

mit Anbringung der Correction hinsichtlich der Länge des Magnetcylinders[1]), zunächst das der Gesammtwirkung des Eisenkernes und der Magnetisirungsspirale entsprechende magnetische Moment berechnet und von diesem sodann das der betreffenden Stromstärke entsprechende magnetische Moment der Magnetisirungsspirale abgezogen.

Die so erhaltenen magnetischen Momente des Eisenkerns erscheinen in der nachstehenden Tabelle in der mit y' bezeichneten Rubrik in Millionen von absoluten Einheiten. Die mit y bezeichnete Rubrik enthält, auf dieselbe Einheit bezogen, die mittelst der Formel 1 berechneten Werthe, welche sich ergeben, wenn $k = 0{,}15$ angenommen wird. Die Rubrik i gibt die magnetisirenden Stromintensitäten in Ampère an.

i	3,0	4,0	4,97	5,65
y'	2,12	3,00	3,69	4,11
y	2,14	2,86	3,55	4,04

Unter der Annahme $k = 0{,}135$ würden die Werthe von y um 10 Proc. kleiner ausfallen, also eine erheblich weniger befriedigende Uebereinstimmung ergeben.

Ich lasse im Nachstehenden eine Zusammenstellung der Resultate von Versuchen folgen, welche bisher mit Electromagneten von sehr verschiedenen Dimensionen ausgeführt worden sind. Dabei haben l, d und n die bereits bekannten (bei Formel 1 angegebenen) Bedeutungen. Unter i ist die grösste Stromintensität angegeben, welche bei dem betreffenden Electromagnet überhaupt angewendet worden ist. y' ist das bei derselben beobachtete magnetische Moment in absoluten Einheiten. y ist das mit dem Mittelwerthe $k = 0{,}135$ berechnete Moment. Unter k_0 ist endlich noch derjenige Werth von k angegeben, welchen man annehmen müsste, um eine genaue Uebereinstimmung zwischen y und y' zu erhalten.[2]) Die erste Rubrik enthält die den einzelnen Electromagneten in meinen Abhandlungen beigelegten Nummern.

1) Siehe F. Kohlrausch, prakt. Physik. (6. Aufl.) p. 198.

2) Ein Strich unter der letzten Decimale bedeutet, dass dieselbe durch Correctionen erhöht worden ist.

Nr.	l	d	n	i	y für $k = 0,135$	y'	k_0
XI	9,05	1,0	26	8,83	843	785	0,126
I	10,3	2,8	144	4,6	4 948	4 700	0,128
X	18,1	1,0	52	12,45	6 733	5 860	0,118
XIII	13,5	7,0	192	20,5	69 730	74 981	0,145
XIV	27,0	7,0	384	19,6	377 146	344 729	0,123
XVI	52,0	23,4	2628	5,65	3 635 944	4 111 241	0,153

Man sieht hieraus, dass die Werthe von k zwischen *0,12* und *0,15* variiren, wobei zu bemerken ist, dass die Gewichte des kleinsten und des grössten der untersuchten Eisenkerne, beziehungsweise 56 und 174000 g betragen[1]), also rund wie *1* zu *3000* sich verhalten.

Die Verschiedenheiten des Magnetisirungscoëfficienten k scheinen einerseits im Einklange mit der Theorie der Permeabilität (Maxwell, Bosanquet u. a.) mit dem erreichten Sättigungsgrade (beziehungsweise mit dem Momente der Volumeinheit), und andererseits mit dem Verhältnisse der Länge zur Dicke der untersuchten Stäbe in einem gewissen Zusammenhange zu stehen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, welche zeigt, dass im allgemeinen dort ein kleinerer Werth von k sich ergibt, wo ein höherer Sättigungsgrad erreicht oder die Länge im Vergleiche zum Durchmesser gross ist. Die Rubrik y'/v enthält die magnetischen Momente für die Volumeinheit (d. h. für einen Cubikcentimeter) und die Rubrik l/d den Werth des Verhältnisses der Länge zum Durchmesser.

Nr.	XI	I	X	XIII	XIV	XVI
y'/v	110	74	412	144	332	184
l/d	9,05	3,68	18,10	1,93	3,86	2,22
k	0,126	0,128	0,118	0,145	0,123	0,153

Für den Electromagnet X haben beide Verhältnisse (y'/v und l/d) die grössten Werthe und dementsprechend

---

1) Aus dem Volumen berechnet, wenn man die Dichte des Eisens mit Weber zu 7,78 annimmt.

auch k den kleinsten Werth. Für die beiden Electromagnete XIII und XVI sind die Werthe jener Quotienten verhältnissmässig klein, und entsprechend auch in der That die Werthe von k verhältnissmässig gross. Freilich sollte k bei XVI vermöge der Werthe von y'/v und l/d eigentlich etwas kleiner sein als bei XIII. Doch sind beide Werthe wenig voneinander verschieden, und sind kleine Abweichungen von der hier angegebenen Regel wohl mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verschiedenheiten der angewendeten Eisensorten ebenfalls unvermeidlich.

Wir wollen noch bemerken, dass bei keinem der untersuchten Electromagnete die Sättigungsgrade (30—50 Proc.) überschritten wurden, bis zu welchen, wie ich aus zahlreichen Versuchen von Dub und mir herausgefunden habe[1]), der Magnetismus mit der magnetisirenden Stromstärke proportional zu sein pflegt. Die den vorstehenden Werthen von y'/v entsprechenden Sättigungsgrade in Procenten waren nämlich folgende.

XI	I	X	XIII	XIV	XVI
7,9	5,3	29,4	10,3	23,7	13,1

Dabei ist als magnetisches Maximum pro Gramm ein Moment von 180 C.-G.-S.-Einheiten, also pro Cubikcentimeter ein Moment von 1400,4 C.-G.-S.-Einheiten angenommen.[2])

In der That kann ja die Formel (1) nur innerhalb dieser Proportionalitätsgrenze (welche aus dem durch Gewicht oder Volumen bestimmten magnetischen Maximum zu berechnen ist) angewendet werden. Dabei zeigt es sich, wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, dass der im allgemeinen

1) Siehe die zweite Anmerkung in dieser Abhandlung. p. 134.

2) Aus meiner Abhandlung (Wien. Ber. 59. p. 780. 1869) ist ersichtlich, dass meine eigenen Untersuchungen für das magnetische Maximum der Gewichtseinheit im Mittel die Zahl 190 ergeben, während aus den Versuchen von Dub, Müller, Wassmuth und Weber bedeutend höhere Werthe (über 200) hervorgehen. Wir haben oben (mit Stefan) den viel kleineren, aus Rowland's Versuchen abgeleiteten Werth 180 eingesetzt.

zwischen den Grenzen 0,12 und 0,15 liegende Werth von k bei verhältnissmässig dicken Stäben und geringen Sättigungsgraden der oberen Grenze (0,15) sehr nahe ist.

Meine Magnetisirungsformel ist, wie ich bemerkt habe, öfter in dem Sinne aufgefasst worden, als gelte dieselbe nur für cylindrische Eisenstäbe.

Da ich jedoch in meinen bereits citirten electromagnetischen Untersuchungen[1]) gezeigt habe, dass prismatische Eisenstäbe ganz dasselbe electromagnetische Verhalten zeigen, wie gleichlange cylindrische von gleichgrossem Querschnitte[2]), so ist die Formel (1) ebensogut auch auf prismatische Stäbe anwendbar. Man hat, wenn dies z. B. bei einem prismatischen Stabe von rechteckigem Querschnitte geschehen soll, nur:

$$d = \sqrt{\frac{4}{\pi} ab} \tag{2}$$

in die Formel (1) einzusetzen, wobei a und b die Querschnittsseiten des prismatischen Stabes bezeichnen. So fände man z. B. für einen 60 cm langen prismatischen Stab, dessen Querschnitt ein Rechteck von 20 × 25 qcm ist, und welcher, mit 3000 Drahtwindungen bewickelt, durch einen Strom von 9 Ampère magnetisirt wird (wenn man $k = 0{,}15$ annimmt) ein magnetisches Moment von 9,45 Millionen.

Im allgemeinen hat man, wie immer der Querschnitt des untersuchten prismatischen Stabes gestaltet sein mag, für d den Werth des Durchmessers desjenigen Kreises einzusetzen, dessen Flächenraum der Querschnittsfläche des untersuchten prismatischen Stabes gleichkommt, also:

$$d = \sqrt{\frac{4}{\pi} f}, \tag{3}$$

wenn f die Querschnittsfläche bedeutet.

1) A. v. Waltenhofen, 2. Abhandlung p. 781, Satz IV.

2) Bei Stahlstäben trifft dies, wie ich gefunden habe, nicht genau zu (Pogg. Ann. **121.** p. 450. 1863). — Auch Bündel aus prismatischen oder cylindrischen Stäben von weichem Eisen verhalten sich, wenn die Stäbe nicht dicht beisammen liegen, nicht ganz so, wie gleichlange massive Stäbe von gleichem Querschnitte (2. Abhandlung meiner electromagnetischen Untersuchungen p. 782, Satz VI).

Schliesslich will ich noch eine bemerkenswerthe Erscheinung besprechen, welche an dem Electromagnet XVI gelegentlich noch beobachtet worden ist.

Als ich im Sommer des vorigen Jahres die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche ausführte, machte ich nebenbei auch einige Experimente, welche den Zweck hatten, die ausserordentliche Intensität des magnetischen Feldes und die mächtige Tragkraft dieses grossen Electromagnets zu veranschaulichen. Als ich bei einem dieser Versuche, welchem auch die Hrn. Peukert und Zickler beiwohnten, ein 75 cm langes und 2,55 kg schweres eisernes Prisma (Lineal) auf die verticale Polfläche des horizontal liegenden Magnetcylinders senkrecht ansetzte, wobei dasselbe ohne Unterstützung in seiner horizontalen Lage durch die magnetische Anziehung festgehalten wurde, empfand ich ein stechendes Prickeln in den Fingern, welche mit den Kanten des Prismas in Berührung kamen, wenn ich dasselbe mit der Hand anfasste. Gleichzeitig machten die anderen Herren an der anderen Polfläche ähnliche Versuche und gewahrten ebenfalls physiologische Wirkungen, mitunter sogar ziemlich starke, als sie die an der Polfläche haftenden eisernen Gegenstände (Schlüssel) berührten.

Ich habe diese Erscheinungen, welche wir später auch anderen zeigten und in letzter Zeit mit Zuziehung des Hrn. Assistenten Frisch neuerdings beobachteten, als Inductionswirkungen erklärt, welche in den in das magnetische Feld eingeführten Metallmassen durch die infolge der Stromvibrationen der Dynamomaschine auftretenden Schwankungen des magnetischen Zustandes des Electromagnets hervorgerufen wurden, und demonstrirte die Richtigkeit dieser Erklärung durch folgende zwei Experimente.

Ein Stab aus dem bekannten unmagnetisirbaren Stahle, in das magnetische Feld eingeführt oder an eine Polfläche angelegt, zeigte keine Spur von Magnetismus, wohl aber die physiologischen Wirkungen.[1])

---

1) Dieser Versuch hätte auch mit anderen unmagnetisirbaren Leitern ausgeführt werden können.

Als ich sodann die Dynamomaschine abschaltete und dafür den Strom einer grossen Accumulatorenbatterie in die Magnetisirungsspirale einführte, zeigten sich zwar immer noch die Wirkungen eines ungemein kräftigen magnetischen Feldes, aber mit der Beseitigung der Stromvibrationen waren auch die physiologischen Wirkungen spurlos verschwunden.

Bezüglich des vorhin erwähnten unmagnetisirbaren Stahles will ich noch folgendes mittheilen Hr. F. Uppenborn hatte die Güte, mir ein 21,5 cm langes und 6,5 mm dickes Stäbchen dieser angeblich[1]) 15 Proc. Mangan enthaltenden Stahlsorte einzusenden. Ich untersuchte dasselbe in einer das Stäbchen eng umschliessenden Magnetirungsspirale von gleicher Länge mit 264 Windungen bei Anwendung von Strömen bis zu 52 Ampère und konnte dabei keine Spur von Magnetismus nachweisen. Ob übrigens der Mangangehalt die Ursache des unmagnetischen Verhaltens ist, möchte ich bezweifeln, da meine Versuche mit Manganstahl[2]) (freilich von geringerem Procentgehalte) keineswegs eine auffallend geringe magnetische Permeabilität erkennen liessen.

XII. *Electromagnetische Rotationserscheinungen flüssiger Leiter; von F. Schumann.*

(Hierzu Taf. I Fig. 7.)

In den „Nachrichten der Königl. Ges. der Wiss. zu Göttingen“ vom 6. December 1884 hat Hr. Prof. E. Riecke eine Abhandlung veröffentlicht: „Ueber die electromagnetische Rotation einer Flüssigkeit“, in der Versuche folgender Art beschrieben werden. Eine ringförmige Flüssigkeitsplatte aus einer Lösung von Zinkvitriol bestehend, welche oben und

1) Ueber den von Moses Eadon in Sheffield herrührenden unmagnetisirbaren Stahl vgl. Dingler's polyt. Journal 263. p. 60. 1887 nach den Mittheilungen des technolog. Gewerbemuseums in Wien vom Jahre 1886. p. 159.

2) A. v. Waltenhofen, Pogg. Ann. 121. p. 456. 1863.

unten von zwei parallelen Glasplatten, nach innen und aussen von zwei cylindrischen Zinkflächen abgegrenzt war, wurde dadurch in Rotation versetzt, dass die ganze Vorrichtung auf die horizontale Polfläche eines in der Axe durchbohrten Electromagnets aufgesetzt, und dass von der inneren Fläche aus ein Strom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Die Geschwindigkeit der Rotation wurde mit Hülfe von in der Flüssigkeit suspendirten Schellacktheilchen und der Bahnhalbmesser derselben mit einem aufgelegten Glasmaasstabe gemessen. Für die Winkelgeschwindigkeit ergab sich dann:

$$\omega = \omega_1 \cos\frac{z\pi}{d} + \omega_3 \cos\frac{3z\pi}{d} + \ldots,$$

wo z die Entfernung des Theilchens von der mittleren Ebene des Flüssigkeitsringes und d die Dicke des Flüssigkeitsringes bezeichnet. ω_n war zu berechnen aus der Differentialgleichung:

$$\text{(I)} \qquad \frac{d^2\omega_n}{dr^2} + \frac{3}{r}\frac{d\omega_n}{dr} - \frac{n^2\pi^2}{d^2}\omega_n = \varepsilon\frac{4A}{n\pi}\frac{1}{r^2},$$

wo r die Entfernung des Theilchens vom Mittelpunkte des Ringes,

$$\varepsilon = \begin{cases} +1 \text{ für } n = 1, 5, 9\ldots \\ -1 \text{ für } n = 3, 7, 11\ldots \end{cases} \text{ und } A = \frac{\sqrt{2}}{c}\frac{Ji}{2\pi dk}$$

ist (J Intensität des magnetischen Feldes, i Intensität der Stromstärke, k Reibungsconstante, c die Constante des Weber'schen Grundgesetzes). Diese Gleichung wurde für grosse Werthe von r integrirt, und es ergab sich:

$$\omega_n = -\varepsilon\frac{4A}{\pi^3}\cdot\frac{1}{n^3}\frac{d^2}{r^2}\left\{1 - \sqrt{\frac{r}{a}}\,e^{-n\pi\frac{r-a}{d}} - \sqrt{\frac{r}{b}}\,e^{-n\pi\frac{b-r}{d}}\right\},$$

wo a der Radius des inneren Cylinders, b derjenige des äusseren ist. Bei der Vergleichung der Theorie mit den Beobachtungen wurde der Factor A nicht besonders durch Messung der Intensität der Stromstärke und des magnetischen Feldes bestimmt, sondern, da constante Ströme angewendet wurden, als constant im Verlaufe einer Versuchsreihe betrachtet und aus obigen Formeln mit Hülfe der beobachteten ω berechnet, indem nur möglichst Schellacktheilchen der mittleren Ebene des Flüssigkeitsringes beobachtet wurden, wodurch $z = 0$ gesetzt werden konnte. Der Mittel-

werth non A, der sich aus einer Versuchsreihe ergab, wurde benutzt, um die Winkelgeschwindigkeit der Schellacktheilchen für die verschiedenen Bahnhalbmesser zu berechnen und mit den gefundenen zu vergleichen.

Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, dieselbe Theorie zu behandeln, indem erstens die obige Differentialgleichung allgemein gelöst, zweitens Stromstärke und Intensität des magnetischen Feldes besonders bestimmt und variirt und drittens neben einer Zinkvitriollösung auch noch eine Kupfervitriollösung benutzt werden soll. Es bleibt dann in obigen Geichungen k als alleinige unbekannte Constante zurück.

Es sei zunächst gestattet, die Differentialgleichung zur Bestimmung von ω_n für alle Werthe von r zu integriren. Das allgemeine Integral finden wir, wenn wir zur particulären Lösung:

$$\omega_n = -\varepsilon \frac{4A}{n^3\pi^3} \frac{d^2}{r^2}$$

noch das allgemeine Integral der Gleichung:

$$(1) \qquad \frac{d^2 v_n}{dr^2} + \frac{3}{r}\frac{dv_n}{dr} - \frac{n^2\pi^2}{d^2} v_n = 0 \quad \text{addiren.}$$

Zur Auffindung eines particulären Integrals dieser Gleichung setzen wir nach der gewöhnlichen Methode hypothetisch:

$$v_n = A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 + \cdots,$$

führen diesen Werth in Gleichung (1) ein und setzen zur Abkürzung $\varkappa_n^2 = -n^2\pi^2/d^2$. Wir erhalten dann:

$$\frac{3A_1}{r} + 8A_2 + \varkappa_n^2 A_0 + (15A_3 + \varkappa_n^2 A_1)r + (24A_4 + \varkappa_n^2 A_2)r^2$$
$$+ (35A_5 + \varkappa_n^2 A_3)r^3 + (48A_6 + \varkappa_n^2 A_4)r^4 + \cdots = 0.$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn die Coëfficienten der Potenzen von r einzeln $= 0$ sind, daher muss sein:

$$A_1 = A_3 = A_5 = A_7 = \cdots = 0,$$

$$A_2 = -\frac{\varkappa_n^2}{8} A_0; \qquad A_4 = \frac{\varkappa_n^4}{8.24} A_0;$$

$$A_6 = -\frac{\varkappa_n^6}{8.24.48}; \qquad A_8 = \frac{\varkappa_n^8}{8.24.48.80} A_0 \cdots$$

Es ergibt sich daraus:

$$v_n = A_0 \left\{1 - \frac{\varkappa_n^2 r^2}{8} + \frac{\varkappa_n^4 r^4}{8 . 24} - \frac{\varkappa_n^6 r^6}{8 . 24 . 48} + \cdots\right\}$$

oder einfacher mit Weglassung des beliebigen Factors:

$$v_n = \left\{1 - \frac{\varkappa_n^2 r^2}{2 . 4} + \frac{\varkappa_n^4 r^4}{2 . 4 . 4 . 6} - \frac{\varkappa_n^6 r^6}{2 . 4 . 4 . 6 . 6 . 8} + \cdots\right\}$$

$= (2/\varkappa_n r)\, J^1_{\varkappa_n r}$, wo J^1 die Bessel'sche Function erster Art bezeichnet.

Zur Auffindung eines zweiten particulären Integrals setzen wir $u_n = v_n w$. Differenziiren wir dies zweimal nach r und setzen die Werthe für v_n, du_n/dr, d^2u_n/dr^2 in Gl. (1) ein, so erhalten wir:

$$v_n \cdot \frac{dw'}{dr} + \left(\frac{3}{r} v_n + 2 \frac{dv_n}{dr}\right) w' = 0 \left(w' \text{ für } \frac{dw}{dr}\right)$$

oder auch:
$$\frac{dw'}{w'} = -\left(\frac{3}{r} + \frac{2}{v_n} \frac{dv_n}{dr}\right) dr,$$

$$lw' = -2lv_n - 3lr,$$

$$\frac{dw}{dr} = \frac{1}{v_n^2 r^3}; \quad w = \int \frac{dr}{v_n^2 r^3} \quad \text{also:}$$

$$u_n = v_n \int \frac{dr}{r^3 v_n^2} = \frac{2}{\varkappa_n r} J^1_{\varkappa_n r} \int \frac{dr}{\left(\frac{2}{\varkappa_n r} J^1_{\varkappa_n r}\right)^2 r^3}$$

oder in anderer Form:

$$u_n = \frac{\varkappa_n}{2r} J^1_{\varkappa_n r} \int \frac{d(\varkappa_n r)}{\varkappa_n r\, (J^1_{\varkappa_n r})^2}.$$

Da nun: $\alpha J_z^1 + \beta Y_z^1 = \gamma J_z^1 \int \frac{dz}{z J_z^1 J_z^1}$ [1],

wo α, β, γ Constanten sind, so folgt, wenn wir die Quotienten $\alpha/\gamma = \alpha_1$ und $\beta/\gamma = \beta^1$ setzen:

$$u_n = \frac{\varkappa_n}{2r} (\alpha_1 J^1_{\varkappa_n r} + \beta_1 Y^1_{\varkappa_n r}).$$

Ziehen wir noch sämmtliche Constanten mit in die Integrationsconstante, so erhalten wir als allgemeines Integral der Gleichung (I):

$$\omega_n = \frac{1}{r} A_n J^1_{\varkappa_n r} + \frac{1}{r} B_n Y^1_{\varkappa_n r} - \varepsilon \frac{4A}{n^3 \pi^3} \frac{d^2}{r^2}.$$

Da die Winkelgeschwindigkeit an den beiden Electroden-

1) Lommel, Stud. über die Bessel'sche Funct. p. 107.

flächen $= 0$ wird, so ergibt sich zur Bestimmung der Integrationsconstanten, wenn wir mit a und b die Radien der entsprechenden Kreise bezeichnen:

$$A_n J^1_{\varkappa_n a} + B_n Y^1_{\varkappa_n a} = \varepsilon \frac{4A}{n^3 \pi^3} \frac{d^2}{a}, \quad A_n J^1_{\varkappa_n b} + B_n Y^1_{\varkappa_n b} = \varepsilon \frac{4A}{n^3 \pi^3} \frac{d^2}{b}.$$

Multiplicirt man die erste Gleichung mit $J^1_{\varkappa_n b}$, die zweite mit $J^1_{\varkappa_n a}$, darauf die erste mit $Y^1_{\varkappa_n b}$, die zweite mit $Y^1_{\varkappa_n a}$ und subtrahirt beide mal die zweite von der ersten, so folgt:

$$B_n = \frac{\varepsilon \frac{4Ad^2}{n^3\pi^3}\left\{\frac{1}{a} J^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} J^1_{\varkappa_n a}\right\}}{J^1_{\varkappa_n b} Y^1_{\varkappa_n a} - J^1_{\varkappa_n a} Y^1_{\varkappa_n b}} \quad \text{und:}$$

$$A_n = \frac{\varepsilon \frac{4Ad^2}{n^3\pi^3}\left\{\frac{1}{a} Y^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} Y^1_{\varkappa_n a}\right\}}{J^1_{\varkappa_n a} Y^1_{\varkappa_n b} - J^1_{\varkappa_n b} Y^1_{\varkappa_n a}}.$$

Es ist somit ω_n vollständig bestimmt durch:

$$\text{II)} \quad \omega_n = \varepsilon \frac{4A}{n^3\pi^3} \frac{d^2}{r} \left\{ \frac{J^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{a} Y^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} Y^1_{\varkappa_n a}\right) - Y^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{a} J^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} J^1_{\varkappa_n a}\right)}{J^1_{\varkappa_n a} Y^1_{\varkappa_n b} - J^1_{\varkappa_n b} Y^1_{\varkappa_n a}} - \frac{1}{r} \right\}.$$

Hiermit haben wir einen Ausdruck für die Winkelgeschwindigkeit abgeleitet, der streng gültig ist für alle Werthe von r, und dessen numerische Berechnung mit Hülfe der Entwickelungen von Hansen für J^1 und ähnlicher Entwickelungen für Y^1 [1]) allerdings auf sehr umständliche Weise möglich ist. Es ist:

$$J_z^1 = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left\{P_1 \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right) + Q_1 \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right\},$$

$$Y_z^1 = \{\psi(0) + \tfrac{1}{2} - \log 2\} J_z^1 - \frac{J_z^0}{z} - \tfrac{1}{2}\pi \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left\{P_1 \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right.$$
$$\left. - Q_1 \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right\} + \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left\{P_1' \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right) + Q_1' \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right\}.$$

Hier bezeichnet:

$$P_1 = \left\{1 + \frac{3.5.1}{8.16}\left(\frac{1}{z}\right)^2 - \frac{3.5.7.9.1.3.5}{8.16.24.32}\left(\frac{1}{z}\right)^4 + \cdots\right\},$$

$$Q_1 = \left\{\frac{3}{8}\frac{1}{z} - \frac{3.5.7.1.3}{8.16.24}\left(\frac{1}{z}\right)^3 + \frac{3.5.7.9.11.1.3.5.7}{8.16.24.32.40}\left(\frac{1}{z}\right)^5 - \cdots\right\},$$

1) Lommel, l. c. p. 96.

$$P_1' = \frac{1}{z}\left\{\frac{1^2}{8}\frac{1}{z} - \frac{1^2.3^2.5^2}{8.16.24}\frac{1}{z^3} + \frac{1^2.3^2.5^2.7^2.9^2}{8.16.24.32.40}\frac{1}{z^5} - \cdots\right\},$$

$$Q_1' = \frac{1}{z}\left\{1 - \frac{1^2.3^2}{8.16}\frac{1}{z^2} + \frac{1^2.3^2.5^2.7^2}{8.16.24.32}\frac{1}{z^4} - \cdots\right\}.$$

Vergleicht man diese Reihen mit denen, welche Hansen in der Entwickelung für J_z^0 gegeben hat, so findet man, dass:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left\{P_1' \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right) + Q_1' \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right\} = \frac{1}{z} J_z^0$$

ist, und es ergibt sich daher die kürzere Darstellung:

$$Y_z^1 = \left(\psi(0) + \tfrac{2}{3} - \log 2\right) J_z^1 - \tfrac{1}{2}\pi \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left\{P_1 \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right)\right\}.$$

Durch Einführung dieser Ausdrücke für J^1 und Y^1 in (II) wollen wir nun versuchen, für ω_n einen einfacheren Ausdruck zu gewinnen. Es ist:

$$J^1_{\varkappa_n r} Y^1_{\varkappa_n b} = \left(\psi(0) + \tfrac{2}{3} - \log 2\right) J^1_{\varkappa_n b} J^1_{\varkappa_n r}$$
$$- \tfrac{1}{2}\pi J^1_{\varkappa_n r} \sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n b}}\left\{P_1 \cos\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right)\right\},$$

$$J^1_{\varkappa_n b} Y^1_{\varkappa_n r} = \left(\psi(0) + \tfrac{2}{3} - \log 2\right) J^1_{\varkappa_n b} J^1_{\varkappa_n r}$$
$$- \tfrac{1}{2}\pi J^1_{\varkappa_n b} \sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n r}}\left\{P_1 \cos\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right)\right\}.$$

Durch Subtraction findet sich:

$$\frac{1}{a}\left\{J^1_{\varkappa_n r} Y^1_{\varkappa_n b} - J^1_{\varkappa_n b} Y^1_{\varkappa_n r}\right\}$$
$$= \frac{\pi}{2a}\sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n}}\left\{\sqrt{\frac{1}{r}}\, J^1_{\varkappa_n b}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right.$$
$$\left. - \sqrt{\frac{1}{b}}\, J^1_{\varkappa_n r}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right\},$$

und auf dieselbe Weise:

$$\frac{1}{b}\left\{J^1_{\varkappa_n a} Y^1_{\varkappa_n r} - J^1_{\varkappa_n r} Y^1_{\varkappa_n a}\right\}$$
$$= \frac{\pi}{2b}\sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n}}\left\{\sqrt{\frac{1}{a}}\, J^1_{\varkappa_n r}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n a - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n a - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right.$$
$$\left. - \sqrt{\frac{1}{r}}\, J^1_{\varkappa_n a}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right\},$$

$$\{J^1_{\varkappa_n a}\, Y^1_{\varkappa_n b} - J^1_{\varkappa_n b}\, Y^1_{\varkappa_n a}\}$$

$$= \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n}}\left\{\sqrt{\frac{1}{a}}\, J^1_{\varkappa_n b}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n a - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n a - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{1}{b}}\, J^1_{\varkappa_n a}\left(P_1 \cos\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n b - \frac{\pi}{4}\right)\right)\right\}.$$

Führen wir diese Ausdrücke in (II) ein und setzen zur Abkürzung:

$$Z^1_{\varkappa_n r} = \sqrt{\frac{2}{\pi \varkappa_n r}}\left\{P_1 \cos\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) - Q_1 \sin\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right)\right\},$$

so erhalten wir:

$$\text{(III)}\quad \omega_n = \varepsilon\,\frac{4A}{n^3\pi^3}\,\frac{d^2}{r}\left\{\frac{Z^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{a} J^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} J^1_{\varkappa_n a}\right) + J^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{b} Z^1_{\varkappa_n a} - \frac{1}{a} Z^1_{\varkappa_n b}\right)}{J^1_{\varkappa_n b}\, Z^1_{\varkappa_n a} - J^1_{\varkappa_n a}\, Z^1_{\varkappa_n b}} - \frac{1}{r}\right\}.$$

Mit Hülfe der Relationen:

$$\cos\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{\sin \varkappa_n r + \cos \varkappa_n r}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \sin\left(\varkappa_n r - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{\sin \varkappa_n r - \cos \varkappa_n r}{\sqrt{2}}$$

finden wir ferner:

$$Z^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{a} J^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} J^1_{\varkappa_n a}\right) = \frac{1}{\pi \varkappa_n}\sqrt{\frac{1}{r}}\left\{(P_1 \sin \varkappa_n r + Q_1 \cos \varkappa_n r)\right.$$

$$\left. + (P_1 \cos \varkappa_n r - Q_1 \sin \varkappa_n r)\right\}\sqrt{\frac{1}{ab}}\left\{\sqrt{\frac{1}{a}}(P_1 \sin \varkappa_n b + Q_1 \cos \varkappa_n b)\right.$$

$$- \sqrt{\frac{1}{a}}(P_1 \cos \varkappa_n b - Q_1 \sin \varkappa_n b) - \sqrt{\frac{1}{b}}(P_1 \sin \varkappa_n a + Q_1 \cos \varkappa_n a)$$

$$\left. + \sqrt{\frac{1}{b}}(P_1 \cos \varkappa_n a - Q_1 \sin \varkappa_n a)\right\} \quad \text{und:}$$

$$J^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{b} Z^1_{\varkappa_n a} - \frac{1}{a} Z^1_{\varkappa_n b}\right) = \frac{1}{\pi \varkappa_n}\sqrt{\frac{1}{r}}\left\{(P_1 \sin \varkappa_n r + Q_1 \cos \varkappa_n r)\right.$$

$$\left. - (P_1 \cos \varkappa_n r - Q_1 \sin \varkappa_n r)\right\}\sqrt{\frac{1}{ab}}\left\{\sqrt{\frac{1}{b}}(P_1 \sin \varkappa_n a + Q_1 \cos \varkappa_n a)\right.$$

$$+ \sqrt{\frac{1}{b}}(P_1 \cos \varkappa_n a - Q_1 \sin \varkappa_n a) - \sqrt{\frac{1}{a}}(P_1 \sin \varkappa_n b + Q_1 \cos \varkappa_n b)$$

$$\left. - \sqrt{\frac{1}{a}}(P_1 \cos \varkappa_n b - Q_1 \sin \varkappa_n b)\right\};$$

folglich ist:

$$Z^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{a} J^1_{\varkappa_n b} - \frac{1}{b} J^1_{\varkappa_n a}\right) + J^1_{\varkappa_n r}\left(\frac{1}{b} Z^1_{\varkappa_n a} - \frac{1}{a} Z^1_{\varkappa_n b}\right)$$

$$= \frac{2}{\pi \varkappa_n}\sqrt{\frac{1}{r}}\left\{P_1 \sin \varkappa_n r + Q_1 \cos \varkappa_n r\right\}\left\{\sqrt{\frac{1}{b}}\,(P_1 \cos \varkappa_n a - Q_1 \sin \varkappa_n a)\right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{1}{a}}\,(P_1 \cos \varkappa_n b - Q_1 \sin \varkappa_n b)\right\}\sqrt{\frac{1}{ab}}$$

$$+ \frac{2}{\pi \varkappa_n}\sqrt{\frac{1}{r}}\left\{P_1 \cos \varkappa_n r - Q_1 \sin \varkappa_n r\right\}\left\{-\sqrt{\frac{1}{b}}\,(P_1 \sin \varkappa_n a + Q_1 \cos \varkappa_n a)\right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{1}{a}}\,(P_1 \sin \varkappa_n b + Q_1 \cos \varkappa_n b)\right\}\sqrt{\frac{1}{ab}}\,.$$

Auf dieselbe Weise lässt sich ableiten:

$$J^1_{\varkappa_n b} Z^1_{\varkappa_n a} - J^1_{\varkappa_n a} Z^1_{\varkappa_n b}$$

$$= -\frac{2}{\pi \varkappa_n}\sqrt{\frac{1}{ab}}\left\{(P_1 \sin \varkappa_n a + Q_1 \cos \varkappa_n a)(P_1 \cos \varkappa_n b - Q_1 \sin \varkappa_n b)\right.$$

$$\left. - (P_1 \cos \varkappa_n a - Q_1 \sin \varkappa_n a)(P_1 \sin \varkappa_n b + Q_1 \cos \varkappa_n b)\right\}.$$

Es bietet sich daher, wenn wir noch zur Abkürzung setzen:

$$\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n r} = P_1 \sin \varkappa_n r + Q_1 \cos \varkappa_n r, \qquad \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n r} = P_1 \cos \varkappa_n r - Q_1 \sin \varkappa_n r,$$

die neue Form:

$$\text{(IV)} \qquad \omega_n = \varepsilon \frac{4A}{n^3 \pi^3} \frac{d^2}{r}\left\{\frac{\sqrt{\frac{1}{r}}\,\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n r}\left(\sqrt{\frac{1}{b}}\,\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n a} - \sqrt{\frac{1}{a}}\,\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n b}\right) - \sqrt{\frac{1}{r}}\,\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n r}\left(\sqrt{\frac{1}{b}}\,\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n a} - \sqrt{\frac{1}{a}}\,\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n b}\right)}{\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n a}\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n b} - \mathfrak{J}^1_{\varkappa_n a}\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n b}} - \frac{1}{r}\right\}.$$

Wollen wir P_1 und Q_1 aus den oben angegebenen unendlichen Reihen berechnen, so sehen wir sofort, dass P_1 einen reellen Werth liefert, da $\varkappa_n$ nur in geraden Potenzen vorkommt; Q_1 dagegen einen imaginären. Um ω_n durch lauter reelle Grössen ausgedrückt zu erhalten, formen wir in folgender Weise um:

$$Q_1 = \frac{1}{i}\frac{d}{8n\pi r}\left\{\frac{3}{1} + \frac{1^2.3^2.5.7}{1.2.3}\left(\frac{d}{8n\pi r}\right)^2 + \frac{1^2.3^2.5^2.7^2.9.11}{1.2.3.4.5}\left(\frac{d}{8n\pi r}\right)^4 + \cdots\right\} = \frac{1}{i}Q',$$

$$P_1 = \left\{1 - \frac{1^2.3.5}{1.2}\left(\frac{d}{8n\pi r}\right)^2 - \frac{1^2.3^2.5^2.7.9}{1.2.3.4}\left(\frac{d}{8n\pi r}\right)^4 - \cdots\right\} = P',$$

$$\sin \varkappa_n r = \frac{e^{\varkappa_n r i} - e^{-\varkappa_n r i}}{2i}; \qquad \cos \varkappa_n r = \frac{e^{\varkappa_n r i} + e^{-\varkappa_n r i}}{2}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n r} = P' \frac{e^{\varkappa_n r i} + e^{-\varkappa_n r i}}{2} - Q' \frac{1}{i} \frac{e^{\varkappa_n r i} - e^{-\varkappa_n r i}}{2i}$$
$$= \frac{1}{2}\left\{(P' + Q') e^{-\frac{n\pi}{d} r} + (P' - Q') e^{\frac{n\pi}{d} r}\right\},$$
$$\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n r} = P' \frac{e^{\varkappa_n r i} - e^{-\varkappa_n r i}}{2i} + Q' \frac{1}{i} \frac{e^{\varkappa_n r i} + e^{-\varkappa_n r i}}{2}$$
$$= \frac{1}{2i}\left\{(P' + Q') e^{-\frac{n\pi}{d} r} - (P' - Q') e^{\frac{n\pi}{d} r}\right\}.$$

Führen wir diese Werthe in (IV) ein, setzen der Einfachheit halber $(n\pi/d) r = \varrho_n$; $(n\pi/d) a = \alpha_n$; $(n\pi/d) b = \beta_n$, und versehen zur besseren Uebersicht P' und Q' mit den Indices $\varrho_n, \alpha_n, \beta_n$, um zu bezeichnen, welcher Werth in den unendlichen Reihen für die Variabeln einzusetzen ist, so erhalten wir:

$$\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n r} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n a} - \mathfrak{J}^1_{\varkappa_n a} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n r}$$
$$= \frac{1}{2i}\left\{(P'_{\varrho_n} + Q'_{\varrho_n})(P'_{\alpha_n} - Q'_{\alpha_n}) e^{\alpha_n - \varrho_n} - (P'_{\varrho_n} - Q'_{\varrho_n})(P'_{\alpha_n} + Q'_{\alpha_n}) e^{\varrho_n - \alpha_n}\right\},$$
$$\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n r} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n b} - \mathfrak{J}^1_{\varkappa_n b} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n r}$$
$$= \frac{1}{2i}\left\{(P'_{\varrho_n} + Q'_{\varrho_n})(P'_{\beta_n} - Q'_{\beta_n}) e^{\beta_n - \varrho_n} - (P'_{\varrho_n} - Q'_{\varrho_n})(P'_{\beta_n} + Q'_{\beta_n}) e^{\varrho_n - \beta_n}\right\},$$
$$\mathfrak{J}^1_{\varkappa_n b} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n a} - \mathfrak{J}^1_{\varkappa_n a} \mathfrak{Z}^1_{\varkappa_n b}$$
$$= \frac{1}{2i}\left\{(P'_{\beta_n} + Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} - Q'_{\alpha_n}) e^{\alpha_n - \beta_n} - (P'_{\beta_n} - Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} + Q'_{\alpha_n}) e^{\beta_n - \alpha_n}\right\}.$$

Es folgt daraus:

$$(\mathrm{V})\left\{\begin{aligned} \omega_n = \varepsilon \frac{4A}{n^3\pi^3}\frac{d^2}{r^2}\Bigg\{ & \frac{\sqrt{r}\, e^{-\varrho_n}(P'_{\varrho_n} + Q'_{\varrho_n})\left\{\sqrt{\frac{1}{b}}(P'_{\alpha_n} - Q'_{\alpha_n}) e^{\alpha_n} - \sqrt{\frac{1}{a}}(P'_{\beta_n} - Q'_{\beta_n}) e^{\beta_n}\right\}}{(P'_{\beta_n} + Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} - Q'_{\alpha_n}) e^{\alpha_n - \beta_n} - (P'_{\beta_n} - Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} + Q'_{\alpha_n}) e^{\beta_n - \alpha_n}} \\ & + \frac{\sqrt{r}\, e^{\varrho_n}(P'_{\varrho_n} - Q'_{\varrho_n})\left\{\sqrt{\frac{1}{a}}(P'_{\beta_n} + Q'_{\beta_n}) e^{-\beta_n} - \sqrt{\frac{1}{b}}(P'_{\alpha_n} + Q'_{\alpha_n}) e^{-\alpha_n}\right\}}{(P'_{\beta_n} + Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} - Q'_{\alpha_n}) e^{\alpha_n - \beta_n} - (P'_{\beta_n} - Q'_{\beta_n})(P'_{\alpha_n} + Q'_{\alpha_n}) e^{\beta_n - \alpha_n}} - 1\Bigg\}. \end{aligned}\right.$$

Bei den gewählten Dimensionen des Apparates ist nun $a =$ ca. 40 mm; $b =$ ca. 14 mm, sodass näherungsweise ohne merklichen Fehler gesetzt werden kann:

$$(VI)\quad \omega_n = \varepsilon \frac{4A}{n^3\pi^3}\frac{d^2}{r^2}\left\{\sqrt{\frac{r}{b}}\frac{(P'_{\varrho_n}+Q'_{\varrho_n})e^{\beta_n}}{(P'_{\beta_n}+Q'_{\beta_n})e^{\varrho_n}}+\sqrt{\frac{r}{a}}\frac{(P'_{\varrho_n}-Q'_{\varrho_n})e^{\varrho_n}}{(P'_{\alpha_n}-Q'_{\alpha_n})e^{\alpha_n}}-1\right\}.$$

Das Schlussresultat ist demnach:

$$\omega = \frac{4A}{\pi^3}\frac{d^2}{r^2}\left\{\sqrt{\frac{r}{b}}\frac{(P'_{\varrho_1}+Q'_{\varrho_1})e^{\beta_1}}{(P'_{\beta_1}+Q'_{\beta_1})e^{\varrho_1}}+\sqrt{\frac{r}{a}}\frac{(P'_{\varrho_1}-Q'_{\varrho_1})e^{\varrho_1}}{(P'_{\alpha_1}-Q'_{\alpha_1})e^{\alpha_1}}-1\right\}$$
$$-\frac{1}{27}\frac{4A}{\pi^3}\frac{d^2}{r^2}\left\{\sqrt{\frac{r}{b}}\frac{(P'_{\varrho_3}+Q'_{\varrho_3})e^{\beta_3}}{(P'_{\beta_3}+Q'_{\beta_3})e^{\varrho_3}}+\sqrt{\frac{r}{a}}\frac{(P'_{\varrho_3}-Q'_{\varrho_3})e^{\varrho_3}}{(P'_{\alpha_3}-Q'_{\alpha_3})e^{\alpha_3}}-1\right\}+\cdots\cdots$$

für die Mittelebene des Flüssigkeitsringes also für $z = 0$.

Erleichtert wird die Rechnung noch dadurch, dass vom zweiten Gliede der Reihe der erste Theil der Klammer nur in der Nähe der inneren, der zweite nur in der Nähe der äusseren Electrodenfläche in Frage kommen kann.

Wir haben ausser ω noch I und i durch Beobachtung zu finden. Die Bestimmung der Intensität des magnetischen Feldes ist nach der von Hrn. Prof. Riecke[1]) beschriebenen Methode ausgeführt. Ich lasse die Beschreibung des Apparates, wie sie dort gegeben ist, hier folgen. „Es wurde eine Kreisscheibe von Kupfer an einem Drahte von hartem Messing in ihrem Mittelpunkte so aufgehängt, dass sie in horizontaler Stellung im Gleichgewicht sich befand. Die obere Fläche der Scheibe war mit Siegellack überzogen, die untere mit einer kreisrund geschliffenen Glasplatte so weit bedeckt, dass nur am Rande derselben ein Ring frei blieb. Die Scheibe war eingetaucht in ein mit Kupfervitriollösung gefülltes Gefäss; der Boden desselben war in der Mitte durchbohrt; durch diese Durchbohrung war eine verticale, messingene Säule in das Innere des Gefässes eingeführt, auf welche eine mit der zuvor beschriebenen vollkommen gleiche Scheibe aufgeschraubt war; die nach oben gekehrte Seite derselben war mit einer Glasplatte bedeckt, sodass an ihrem Rande ein Kupferring frei blieb von genau derselben Breite, wie bei der beweglichen Scheibe. Wurde nun durch den Suspen-

1) Riecke, Wied. Ann. 13. p. 194. 1881.

sionsdraht ein galvanischer Strom in die drehbare Scheibe eingeleitet, so trat derselbe aus dem freien Rande der unteren Fläche aus und ging durch die Kupfervitriollösung hindurch in den gegenüberstehenden Rand der Standscheibe, aus diesem wird er dann durch einen mit ihrem Träger verbundenen Draht vertical nach unten abgeleitet.“ Das gefüllte Gefäss wurde auf den Eisenkern eines Electromagnets gesetzt, der durch den galvanischen Strom von 1—4 Bunsen'schen Bechern magnetisirt wurde. Wurden beide Ströme zugleich geschlossen, so wurde die obere Scheibe aus ihrer Gleichgewichtslage um einen Winkel φ abgelenkt, der mit Hülfe von Spiegel und Scala gemessen wurde. Die Intensität des magnetischen Feldes, in dem sich die drehbare Scheibe befindet, ergibt sich aus der in der angeführten Abhandlung angegebenen Formel, wenn wir die Verticalcomponente des Erdmagnetismus V durch J ersetzen unter der Voraussetzung, dass das Feld homogen ist:

$$J = \frac{n\,D}{i\,.\,l^2.\,r\left(1 + \frac{\partial^2}{l^2}\right)\left(1 + \frac{1}{2}\frac{n^2}{r^2}\right)},$$

wo D die Directionskraft der Torsion, n der Scalenausschlag, i Stromstärke, l der mittlere Halbmesser des Electrodenringes, r Entfernung von Spiegel und Scala, ∂ halbe Breite des Electrodenringes.

Zur Berechnung dieser Formel muss eine Bestimmung der Directionskraft und der Stromstärke vorgenommen werden.

1. Zur Bestimmung der Stärke des Stromes, welcher durch die drehbare Scheibe ging, war eine Tangentenbussole mit einem Commutator eingeschaltet. Die Ablenkungen der Magnetnadel wurden mit Hülfe von zwei zu ihrer Axe senkrechten Glasfäden beobachtet, und zwar einmal vor und einmal nach der Ablesung des Scalenausschlages, indem beidemal durch Commutiren des Stromes vier Ablesungen gemacht wurden. Der mittlere Radius des Stromkreises war 241,46 mm, die Anzahl der Windungen gleich 70. Zur Berechnung des Reductionsfactors ist dann noch die Kenntniss der Horizontal-

intensität des Erdmagnetismus an dem Orte der Aufstellung erforderlich. Sie wurde mit Hülfe eines compensirten Magnetometers mit derjenigen im magnetischen Pavillon des Instituts verglichen. Bezeichnet T_1 die Intensität im Pavillon, φ_1 den Ablenkungswinkel der Bussole daselbst, T_2 und φ_2 dasselbe für den Ort der Tangentenbussole, so ist:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\operatorname{tg}\varphi_2}{\operatorname{tg}\varphi_1}$$

unter der Voraussetzung, dass der Magnetismus der Ablenkungsstäbe bei beiden Beobachtungen als gleich anzusehen sei, welcher Annahme dadurch entsprochen wurde, dass die Beobachtungen an beiden Orten bei der Temperatur der äusseren Luft gleich hintereinander angestellt wurden. Es ergab sich an drei verschiedenen Tagen:

φ_1 =	48°,22	48°,09	47°,55
φ_2 =	47°,48	47°,44	46°,90
T_2/T_1 =	1,0264	1,0231	1,0230.

Im Mittel ist $T_2/T_1 = 1{,}0241$.

Nach der Schering'schen Formel ist ferner die Horizontalintensität für Göttingen (magnet. Observatorium) für Januar 1886 gleich 1,87026. Ferner ist das Verhältniss der Intensitäten in dem magnetischen Pavillon und dem magnetischen Observatorium gleich 1,0056. Wir erhalten demnach für die Intensität am Orte der Tangentenbussole 1,9261. Es ergibt sich daraus der Reductionsfactor = 1,0574 und $i = 1{,}0574 \operatorname{tg}\alpha$ nach magnetischem Strommaasse, wenn α den Ablenkungswinkel der Tangentenbussole bezeichnet.

2. Zur Bestimmung der Directionskraft wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Eine kreisrunde Scheibe von Messing wurde in der Weise an dem Drahte festgeklemmt, dass derselbe durch die Axe der Scheibe hindurchging, und zwar genau an derselben Stelle, wo die Drehwage festgeklemmt war. Die Directionskraft des Drahtes ist dann $D=(\pi^2.K)/t^2$, wo K das Trägheitsmoment der Scheibe und t die Schwingungsdauer derselben bezeichnet.

Die Scheibe hatte einen Durchmesser von 100,0 mm,

war 4,0 mm dick und wog 268 252 mg. In ihre Mitte fasste eine Schraube, in welche der Draht festgeklemmt wurde. Der Kopf derselben, welcher über die Scheibe hervorragte, war ein Cylinder von 8,7 mm Durchmesser und 4,5 mm Dicke. Er wog also 2247 mg, wenn wir das specifische Gewicht des Messings = 8,4 nehmen. Die ganze Schraube wog 2422 mg, also der untere Theil, welcher in die Scheibe fasste und bei der Berechnung des Trägheitsmomentes als zu der Scheibe gehörig betrachtet wurde, 175 mg. Es ergibt sich demnach das Trägheitsmoment der Scheibe $= 335\,534 \,.\, 10^3$,
dasjenige des Schraubenkopfes $= 21 \,.\, 10^3$,
also $K = 335\,555 \,.\, 10^3$.

Die Schwingungsdauer wurde beim Beginne der Versuche und am Schlusse derselben bestimmt. Es ergab sich nach Reduction auf unendlich kleine Bogen $t_1 = 25{,}240$ sec. $t_2 = 25{,}163$ sec. Es wird daher: $D_1 = 5199 \,.\, 10^3$,
$D_2 = 5230 \,.\, 10^3$,
im Mittel $D = 5214 \,.\, 10^3$.

3. Die Ablenkungen der Drehwage. Da bei den ersten Versuchen die Resultate stark variirten, so wurden die Kupferplatten durch amalgamirte Zinkplatten und die Lösung von Kupfervitriol durch eine von Zinkvitriol ersetzt. Der äussere Durchmesser der Zinkscheibe war 85,46 mm, der innere 79,15. Daraus ergibt sich $l = 41{,}15$, $\partial = 1{,}58$ und:

$$J = 2907{,}67 \frac{n}{r\left(1 + \frac{1}{3}\frac{n^2}{r^2}\right) \operatorname{tg} \alpha} \,.$$

Zugleich war eine zweite Tangentenbussole mit Commutator eingeschaltet zur Messung der Stärke desjenigen Stromes, welcher durch die magnetisirende Spirale ging. Es wurde dann die Intensität des magnetischen Feldes gemessen für Ströme, die von 1—4 Bunsen'schen Bechern geliefert wurden, und zwar wurden sie mit Hülfe eines Rheostaten so regulirt, dass die Tangentenbussole einen Ausschlag von ungefähr 2° zu 2° anzeigte. Da immer zwei Beobachtungen für dieselbe Intensität des magnetischen Feldes hintereinander gemacht wurden, indem das zweite mal nur der

Strom durch die Drehwage commutirt wurde, und da sich während dieser Zeit der Strom durch die Spirale kaum merklich änderte, so wurde aus beiden Beobachtungen das Mittel für Stromstärke und Intensität des magnetischen Feldes genommen. Die so erhaltenen Werthe wurden darauf gerade auf 9°,11° etc. reducirt, indem angenommen wurde, dass bei Aenderung des Stromes um 0,1° die Intensität zuerst um 7,0, dann bei stärkeren Strömen um resp. 7,5, 8,0, 8,5 Intensitäten sich änderte. Die etwaige Ungenauigkeit dieser Reductionen kann nicht bedeutend sein, da die beobachteten Ablenkungen der Tangentenbussole meistens nur um wenige Hundertstel von den ganzen Zahlen abweichen. Die hier folgende Tabelle enthält unter J die Mittelwerthe aus 4—5 derartigen Einzelwerthen, und zwar für den Nordpol und Südpol des Magnets besonders, unter mv die mittleren Variationen und unter A den Ausschlag der Tangentenbussole.

Nordpol.			Südpol.		
A	J	mv	A	J	mv
9°	635	4,3	9°	671	2,2
11	779	6,5	11	822	7,5
13	928	3,9	13	971	5,5
15	1082	9,1	15	1121	9,3
17	1238	13,6	17	1280	6,1
19	1400	8,8	19	1442	5,9
21	1578	7,8	21	1615	9,8
23	1745	4,5	23	1789	6,4

Die Intensitäten für die zwischenliegenden Werthe von A wurden durch geometrische Interpolation bis auf 0,1° bestimmt und dann part. prop. benutzt.

Zur Beobachtung der Rotation wurde nun ein gleicher Apparat wie der in der angeführten Abhandlung benutzte und beschriebene angefertigt. Es war $a = 40{,}22$ mm; b bei den verschiedenen Versuchsreihen verschieden, da die innere Electrode durch den galvanischen Strom stark abgenutzt wurde; es schwankte zwischen 13 und 14 mm; $d = 4{,}05$ mm. Es wurde auch wieder die halbe Umlaufszeit gemessen mit

Hülfe von Diamantstrichen, die auf der Deckplatte gezogen waren, und zwar möglichst von Theilchen, die sich am schnellsten bewegten.

Um die Mittelebene des Flüssigkeitsringes genau in die Ebene der Drehwage zu bringen, wurde ein ca. 2 mm dickes Dreieck aus Kupfer auf den Eisenkern des Electromagnets gelegt, und zwar so, dass die Ecken des Dreiecks über den Eisenkern hinwegragten. In diese 3 Ecken fassten 3 Stellschrauben, auf die der Apparat aufgesetzt und so von unten der Drehwage genähert wurde. Als er die Zinkplatte der Drehwage in allen Punkten berührte, wurde die letztere fortgenommen und unter den Apparat auf die Stellschrauben ein Kupferring von genau 2 mm Dicke gelegt. Man konnte annehmen, dass die Mittelebene des Flüssigkeitsringes sich jetzt genau in der Ebene der Drehwage befand.

Die Werthe von $\omega(\pi^3/4A)$ wurden ebenfalls aus der oben angegebenen Formel für alle ganzen Werthe von r und für $r = 14{,}5$; $15{,}5$; $16{,}5$ berechnet und die zwischenliegenden Werthe mit Hülfe graphischer Interpolation bestimmt.

Der Radius des inneren Electrodenringes wurde etwas grösser genommen, weil dadurch ein weniger steiler Gang der Geschwindigkeitscurve bedingt wird, sodass kleine Fehler beim Ablesen des Bahnhalbmessers einen geringeren Einfluss auf das Resultat haben.

Zur Messung der Stärke der beiden Ströme, die durch die Spirale und den Flüssigkeitsring gingen, wurden dieselben beiden Tangentenbussolen benutzt wie oben bei der Bestimmung der Intensität des magnetischen Feldes, und zwar standen sie auch an denselben Plätzen. Die Tangentenbussole, welche die Stärke des durch die Spirale gehenden Stromes anzeigte, ist in den folgenden Tabellen mit A bezeichnet, die andere mit B; diese letztere konnte auch zur Messung stärkerer Ströme, als der bei den oben beschriebenen Versuchen benutzten angewendet werden, da zugleich noch ein dickerer Draht in nur 10 Windungen herumgeführt war. Im letzteren Falle, in welchem wir die Tangentenbussole mit B_1 bezeichnen, ist ihr Reductionsfactor $= 7{,}212$. Abgelesen

wurden die Bussolen nur vor und nach der Bestimmung der Umlaufszeit und des Bahnhalbmessers mehrerer Schellacktheilchen, da die Ströme sich meistens während mehrerer Minuten nur um wenige Hundertstel eines Grades änderten. Zeigte sich eine grössere Aenderung, so wurde unter der Annahme interpolirt, dass der Strom sich in der Zwischenzeit stetig geändert habe. Bei Benutzung von Bunsen'schen Bechern zu beiden Strömen konnten bis zu 12 Umlaufszeiten bestimmt werden, ohne dass sich eine wesentliche Aenderung in der Stromstärke gezeigt hätte. Es wurden an beiden Bussolen je 4 Ablesungen gemacht, indem jedesmal beide Glasfäden abgelesen und ausserdem der Strom commutirt wurde. Um einen gegenseitigen Einfluss auszuschliessen, waren die beiden Bussolen über 2 m voneinander und über 3 m vom Electromagnet entfernt aufgestellt.

Der Bahnhalbmesser des Schellacktheilchens wurde am Anfange und am Ende des halben Umlaufes mit Hülfe eines auf die Deckplatte längs eines Diamantstriches eingeätzten Glasmaasstabes bestimmt. Diese beiden Messungen sind in den folgenden Tabellen unter r_1 und r_2 angegeben, dann folgt unter t die halbe Umlaufszeit, darauf das Mittel aus den Ablesungen der Tangentenbussolen, sodann der interpolirte Werth von $\omega\,(\pi^3/4\,A)$, dann die aus diesen Daten berechnete Reibungsconstante und schliesslich die Abweichung derselben von ihren Mittelwerthen m. Da sich nämlich im Verlaufe der Untersuchungen zeigte, dass die Werthe der Reibungsconstanten in der Nähe der beiden Electroden besonders gross waren bis zu einer Grenze, die bei den verschiedenen Umständen verschieden war, aber durch einen meistens ziemlich plötzlichen Sprung in der Grösse der Werthe kenntlich war, so wurden hierfür besonders die Mittel bestimmt und dann von 5 zu 5 mm. Der Einfachheit halber ist aber nur eine mit Zinkvitriol und eine mit Kupfervitriol angestellte Beobachtungsreihe vollständig angegeben und von den übrigen nur die Mittelwerthe.

Zinkvitriollösung.

Beobachtungsreihe XI.

Reductionsf. von B = 1,0574; a = 40,22; b = 13,4; Südpol.

r_1	r_2	t	Tangentenbussole A	B	$\omega \frac{\pi^2}{4A}$	η	Abweich. v. m
15,7	15,7	19,9	22,56	42,34	0,0518	2,846	+0,059
16,0	15,6	18,9	22,91	43,18	520	803	016
16,3	16,1	20,3	22,81	42,11	522	896	109
16,5	16,1	17,9	22,89	43,04	513	605	− 182
17,0	16,8	17,2	22,91	43,18	506	492	+0,088
17,3	17,0	17,8	22,89	42,95	503	532	128
17,2	17,2	17,5	—	43,04	502	492	088
18,7	18,4	19,5	—	42,95	450	482	078
19,0	18,8	19,6	—	42,90	435	407	003
19,4	19,1	19,7	—	43,04	421	353	− 051
19,3	19,3	20,8	22,87	42,61	419	488	+ 029
20,3	20,1	20,9	22,89	42,95	384	249	− 155
20,8	20,8	22,5	—	42,90	363	306	098
21,0	20,7	22,3	22,91	43,18	361	296	108
21,9	21,8	26,2	22,87	42,70	331	429	−0,011
22,3	22,0	25,9	22,89	42,90	321	347	093
23,2	23,0	29,8	22,87	42,70	295	462	+ 022
23,7	23,5	29,2	22,89	42,90	283	333	− 107
24,9	24,9	34,4	22,87	42,79	255	464	+ 024
25,1	24,8	36,2	22,80	41,95	254	498	058
25,5	25,5	36,7	22,87	42,61	243	490	050
26,0	25,4	37,6	—	42,79	239	499	059
26,5	26,1	41,9	22,80	41,85	219	484	−0,093
27,0	26,8	48,9	22,87	42,61	218	672	+ 095
29,2	29,2	50,0	—	42,49	185	572	− 005
29,3	29,5	50,7	—	—	183	580	+ 003
31,3	31,4	61,8	22,86	42,28	160	725	+0,103
31,0	31,0	58,7	—	—	164	653	031
32,1	32,5	62,7	—	42,39	151	619	− 003
33,0	32,8	66,7	22,81	42,06	145	643	+ 021
34,3	34,4	69,2	22,87	42,49	132	543	− 079
35,1	35,1	81,2	22,81	42,11	126	796	+ 174
35,3	35,1	77,9	—	42,06	125	379	− 243
38,0	38,3	130,6	22,80	41,90	083	940	−0,062
38,1	38,2	136,4	—	41,85	—	3,065	+ 063

Kupfervitriollösung.

Beobachtungsreihe XII.

Reductionsf. von $B_1 = 7{,}2120$; $a = 40{,}0$; $b = 13{,}92$; Südpol.

r_1	r_2	t	Tangentenbussole A	B_1	$\omega \frac{\pi^3}{4A}$	η	Abweich. v. m
15,0	15,2	33,7	8,68	14,08	0,0389	2,477	+0,104
15,7	15,5	27,4	8,50	14,83	454	268	— 105
16,1	16,1	23,9	8,59	15,11	483	353	020
16,7	17,0	23,7	—	—	491	372	001
16,8	16,9	26,6	8,68	14,08	490	463	+ 090
17,6	17,5	27,1	—	—	475	432	059
17,9	17,8	24,1	8,59	15,11	486	247	— 126
18,0	18,0	23,9	8,50	14,93	464	182	+0,017
19,0	18,9	25,3	—	—	428	131	— 034
19,5	19,2	25,9	8,59	15,11	415	141	024
20,0	19,8	27,4	—	—	394	201	+ 036
20,6	20,6	30,9	8,49	14,64	370	201	036
21,0	20,8	30,9	—	—	359	136	— 029
21,1	21,1	30,9	8,50	14,93	353	146	+0,058
21,9	21,8	31,1	8,59	15,11	330	092	004
22,8	22,7	35,4	8,50	14,83	304	103	015
23,6	23,8	38,2	—	—	281	092	004
23,9	23,8	38,5	—	14,93	277	098	010
24,0	24,0	36,0	—	—	274	941	— 147
24,1	24,1	39,8	—	14,64	272	084	004
24,8	24,8	43,5	—	—	257	152	+ 064
26,0	26,0	47,5	—	14,83	234	172	—0,001
26,4	26,0	48,2	—	14,64	230	134	039
26,9	26,8	51,3	—	—	219	163	010
27,1	27,2	50,9	—	14,83	213	118	055
27,4	27,1	51,9	—	14,64	213	128	045
28,2	28,1	58,2	—	14,49	199	207	+ 034
28,5	28,5	63,4	8,68	14,08	194	324	151
30,8	30,8	67,0	8,79	14,64	166	141	— 032
31,1	31,3	71,8	—	14,49	162	215	+0,019
31,9	31,9	73,1	—	—	155	158	— 038
32,7	32,6	80,9	—	—	147	265	+ 069
32,8	32,9	79,6	—	—	144	183	— 013
33,5	33,6	81,5	—	—	139	158	038
34,4	34,7	97,7	—	—	130	419	—0,032
35,9	35,9	102,8	—	—	118	310	141
37,0	37,2	131,9	8,46	14,31	103	548	+ 097
38,5	38,3	182,2	—	—	074	529	078

Mittelwerthe für die Zinkvitriollösung.

I. Beobachtungsreihe.

$A = 19^0$; $B_1 = 10{,}3^0$.

r	m	mv
10—15	2,666	0,067
16—20	2,636	0,060
21—25	2,570	0,085
26—30	2,720	0,176
31—38	3,029	0,129

Hauptmittel 2,718.

II. Beobachtungsreihe.

$A = 8{,}5^0$; $B_1 = 13{,}1^0$.

r	m	mv
14—16	3,050	0,251
17—20	2,643	0,083
21—25	2,713	0,067
26—30	2,872	0,051
31—36	3,203	0,308

Hauptmittel 2,881.

III. Beobachtungsreihe.

$A = 13{,}7^0$; $B_1 = 19{,}0^0$.

r	m	mv
16—20	2,668	0,061
21—25	2,621	0,055
26—30	2,612	0,053
31—35	2,703	0,133

Hauptmittel 2,647.

IV. Beobachtungsreihe.

$A = 12{,}8^0$; $B = 42{,}8^0$.

r	m	mv
15—16	2,801	0,132
17—20	2,462	0,057
21—25	2,427	0,048
26—30	2,485	0,037
31—35	2,468	0,063

Hauptmittel 2,502.

V. Beobachtungsreihe.

$A = 12{,}7^0$; $B_1 = 28{,}0^0$.

r	m	mv
15—16	2,532	0,075
17—20	2,173	0,090
21—25	2,124	0,049
26—30	2,113	0,102
31—35	2,135	0,056
36—37	2,377	0,032

Hauptmittel 2,187.

VI. Beobachtungsreihe.

$A = 19{,}6^0$; $B = 18{,}0^0$.

r	m	mv
15—16	2,949	0,039
17—20	2,806	0,090
21—25	2,701	0,053
26—30	2,936	0,105
31—35	2,830	0,098
36—38	3,345	0,193

Hauptmittel 2,880.

VII. Beobachtungsreihe.

$A = 18{,}5^0$; $B = 42{,}5^0$.

r	m	mv
14—15	2,534	0,043
16—20	2,465	0,030
21—25	2,407	0,028
26—30	2,530	0,013
31—35	2,563	0,035
36—38	2,617	0,036

Hauptmittel 2,502.

VIII. Beobachtungsreihe.

$A = 18{,}5^0$; $B = 55{,}0^0$.

r	m	mv
15—16	2,627	0,051
16—20	2,203	0,072
21—25	2,131	0,034
26—30	2,256	0,026
31—35	2,349	0,056
36—38	2,529	0,160

Hauptmittel 2,285.

IX. Beobachtungsreihe.

$A = 23{,}0^0$; $B = 25{,}0^0$.

r	m	mv
15—16	2,581	0,161
17—20	2,304	0,036
21—25	2,379	0,059
26—30	2,442	0,046
31—35	2,573	0,089
36—38	2,656	0,087

Hauptmittel 2,467.

X. Beobachtungsreihe.

$A = 23{,}5^0$; $B = 33{,}5^0$.

r	m	mv
15—16	2,752	0,132
17—20	2,500	0,039
21—25	2,425	0,038
26—30	2,419	0,052
31—35	2,599	0,102
36—38	2,848	0,057

Hauptmittel 2,567,

XI. Beobachtungsreihe.

$A = 22,9^0$; $B = 43,0^0$.

r	m	mv
15—16	2,787	0,091
17—20	2,404	0,082
21—25	2,440	0,053
26—30	2,577	0,049
31—35	2,622	0,093
38	3,002	0,062

Hauptmittel 2,554.

Mittelwerthe für die Kupfervitriollösung.

XII. Beobachtungsreihe.

$A = 8,6^0$; $B_1 = 14,8^0$.

r	m	mv
15—17	2,373	0,072
18—20	2,165	0,029
21—25	2,088	0,038
26—30	2,173	0,041
31—33	2,196	0,035
34—38	2,451	0,087

Hauptmittel 2,215.

XIII. Beobachtungsreihe.

$A = 13,5^0$; $B_1 = 14,8^0$.

r	m	mv
14—16	2,371	0,126
17—20	2,283	0,034
21—25	2,154	0,028
26—30	2,150	0,029
31—34	2,174	0,020
35—40	2,406	0,119

Hauptmittel 2,255.

XIV. Beobachtungsreihe.

$A = 18,6^0$; $B = 54,5^0$.

r	m	mv
15—17	2,407	0,200
18—20	2,325	0,047
21—25	2,124	0,066
26—30	2,037	0,044
31—35	2,073	0,065
36—40	2,140	0,083

Hauptmittel 2,152.

XV. Beobachtungsreihe.

$A = 23,2^0$; $B = 27,0^0$.

r	m	mv
14—20	2,311	0,040
21—25	2,244	0,016
26—30	2,221	0,035
31—36	2,303	0,026

Hauptmittel 2,284.

XVI. Beobachtungsreihe.

$A = 22,0^0$; $B = 41,0^0$.

r	m	mv
14—15	2,553	0,051
16—20	2,324	0,036
21—25	2,242	0,028
26—30	2,242	0,034
31—35	2,304	0,033
36—40	2,492	0,114

Hauptmittel 2,315.

XVII. Beobachtungsreihe.

$A = 21,8^0$; $B = 55,0^0$.

r	m	mv
15	2,348	0,066
16—20	2,139	0,052
21—25	2,152	0,028
26—30	2,175	0,033
31—36	2,233	0,016
37—40	2,415	0,099

Hauptmittel 2,208.

Discussion der Resultate.

Die Reibungsconstante für verschiedene Lösungen von Zinkvitriol ist von Grotrian mit Hülfe einer in der Lösung schwingenden Scheibe bestimmt worden. Die von ihm gefundenen Werthe sind dann von Grossmann[1]) nach genaueren

1) Grossmann, Wied. Ann. 18. p. 119. 1883.

Formeln umgerechnet. Sie stehen in der folgenden Tabelle, in der $^0/_0$ die Procente der Lösung, t die Temperatur, η die Reibungsconstante und ϱ die Dichte bezeichnet.

$^0/_0$	t	ϱ	η	$^0/_0$	t	ϱ	η
7,41	9,55	1,5908	1,0805	19,61	15,23	2,7212	1,2298
	14,42	1,4197	794		21,77	2,3061	—
11,08	9,12	1,9345	1,1229	22,61	9,31	4,0372	1,2735
	13,56	1,7182	18		14,39	3,5075	18
14,85	9,82	2,3850	1,1692	29,75	15,34	6,2522	1,3795
	13,90	2,1116	79		21,43	5,1391	71

Wie hieraus ersichtlich, ändert sich der Werth der Reibungsconstante namentlich bei concentrirteren Lösungen sehr stark mit der Temperatur und mit der Dichtigkeit. Die bei den obigen Versuchen benutzte Lösung hatte ca. das specifische Gewicht 1,21, sodass ihre Reibungsconstante ca. 2,6 betragen musste, was auch einige Beobachtungsreihen bestätigen.

Bei einem Blicke über die Tabellen finden wir zunächst, dass der Werth der Reibungsconstante fast immer an einer mittleren Stelle ein Minimum hat und von dort nach beiden Seiten hin zunimmt. Ausgenommen hiervon sind nur die Tabellen IV und VI, wo jedesmal 2 Minima sind. In Tabelle IV ist jedoch das zweite Minimum nur sehr wenig von dem vorhergehenden Werthe verschieden, und in VI ist an der Stelle des zweiten Minimums die mittlere Variation so bedeutend, dass in beiden Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine zufällige Störung geschlossen werden kann, welche daraus entstanden ist, dass die Theilchen nicht genau in der Mittelebene waren. Besonders stark zeigt sich dies Anwachsen beim Zinkvitriol, bei dem auch die Abweichungen der Einzelwerthe von ihrem Mittelwerthe im allgemeinen bedeutend grösser sind als beim Kupfervitriol. Der Grund liegt wohl hauptsächlich darin, dass bei der Zinkvitriollösung kleine Gasbläschen an beiden Electroden in grosser Menge entstanden selbst durch schwache Ströme, in deren Nähe man die Verminderung der Schnelligkeit deutlich erkennen konnte; ferner darin, dass bei stärkeren Strömen sich die Schellacktheilchen mit dem ausgeschiedenen Zinkvitriol umgaben und

in grösseren Mengen vereinigten, die sich am Boden festsetzten und die Bewegung der in ihre Nähe kommenden Theilchen verlangsamten. Dagegen zeigte das Kupfervitriol gar keine derartige Störung; es sammelten sich vielmehr die Schellacktheilchen sehr bald in der Ebene der grössten Rotationsgeschwindigkeit, sodass nur sehr wenige Beobachtungen aus obigen Tabellen weggelassen werden mussten. Dagegen störte bei beiden Lösungen der Umstand, dass die Schellacktheilchen sich theilweise an den beiden Electroden festsetzten und so die Bewegung in ihrer Nähe verlangsamten.

Es erhebt sich nun zunächst die Frage, ob die der Berechnung zu Grunde gelegte Formel als hinreichend genau anzusehen ist. Es war nämlich zur Vereinfachung der allgemeinen hydrodynamischen Differentialgleichungen angenommen, dass die Bewegung stationär sei, dass ferner die Geschwindigkeiten u und v so klein seien, dass die mit denselben multiplicirten Glieder vernachlässigt werden können, und schliesslich, dass der Druck constant sei. Nun wäre es denkbar, dass die zweite Annahme nicht ganz zulässig sei, und Hr. Prof. Riecke erklärt auch hierdurch den Umstand, dass in der Nähe des inneren Electrodenrandes die beobachteten Geschwindigkeiten erheblich hinter den berechneten zurückbleiben. Allein es zeigt sich dies Verhalten auch bei äusserst langsamer Bewegung, z. B. ebensowohl in Tabelle V wie VI, obwohl in der letzteren die Geschwindigkeit ganz bedeutend geringer ist, sodass diese Erklärung ausgeschlossen zu sein scheint. Wir können demnach annehmen, dass durch obige Voraussetzung kein merklicher Fehler in der Formel entstanden ist.

Es wäre ferner denkbar, dass die Zunahme der Reibungsconstante von der Mitte nach beiden Seiten durch eine Inhomogenität des magnetischen Feldes hervorgerufen sei. Allein eine Untersuchung des Electromagnets zeigte, dass dieser gerade am inneren und besonders am äusseren Rande qedeutend stärker war, als in der Mitte, sodass die Reibungsconstante eher nach beiden Seiten hin hätte abnehmen müssen. Ein Einfluss der Stromstärke auf das Anwachsen ist auch nicht sicher zu constatiren. Es zeigt sich zwar die

geringste Differenz der Werthe in der Mitte und am Rande in Tabelle III und XV, und bei beiden Versuchsreihen waren die schwächsten Ströme von 2 Daniell'schen Bechern benutzt, sodass ein Einfluss der Stromstärke vermuthet werden könnte; allein in den Tabellen VI und IX zeigt sich wieder das starke Anwachsen bei derselben Stromstärke.

Was nun die verschiedenen Werthe der Reibungsconstante in den verschiedenen Tabellen anbetrifft, so kann man aus einer Aenderung ihres Werthes bei Aenderung der Stromstärke oder des magnetischen Feldes noch nicht mit Sicherheit den Einfluss der letzteren bestimmen, da bei den verschiedenen Versuchsreihen weder die Temperatur, noch die Dichtigkeit ganz dieselbe war. Da nämlich die Schellacktheilchen allmählich in der zuerst bereiteten Lösung untersanken, so musste dieselbe, wenn auch nur in ganz geringem Maasse, verstärkt werden. Ganz unvergleichbar mit den anderen werden die in den ersten beiden Tabellen enthaltenen Werthe sein, da die Versuche mit einer neuen Lösung angestellt werden mussten, die wohl kaum der ersten ganz gleich gewesen sein dürfte. Sie fanden nämlich zuletzt statt, nachdem bereits die erste Lösung durch viele vergebliche Versuche, und weil zu einer Versuchsreihe der Apparat häufig mehrmals gefüllt werden musste, aufgebraucht war. Tabelle I dient auch hauptsächlich zur Charakterisirung des Einflusses der Vergrösserung der inneren Electrode auf die Uebereinstimmung der Einzelbeobachtungen, den man leicht erkennt, wenn man die mittleren Variationen der Tabelle I mit denjenigen der Tabelle VIII vergleicht, da in beiden Fällen ziemlich gleiche Stromstärken und Intensitäten des magnetischen Feldes benutzt waren.

Aus den Tabellen III, IV, V und VI, VII, VIII folgt aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die innere Reibung einer in electrolytischer Zersetzung begriffenen Flüssigkeit mit der Zunahme der Stromstärke abnimmt, da der Unterschied wohl zu bedeutend ist, um allein auf Rechnung einer geringen Temperatur- oder Dichtigkeitsänderung geschrieben zu werden. Freilich zeigt sich dasselbe Verhalten nicht in IX, X, XI; doch sind bei diesen drei Versuchs-

reihen nur wenig verschiedene und ziemlich schwache Ströme angewendet, sodass der Einfluss der Stromstärke durch die Fehlervorgänge verdeckt sein kann. Allerdings nimmt auch beim Kupfervitriol in den Tabellen XV, XVI, XVII der Werth erst etwas zu bei Verstärkung der Stromstärke, doch liegt die Differenz innerhalb der mittleren Variation und in den Tabellen XII, XIII, XIV, XVII zeigt sich bei ziemlich gleichen Werthen und ziemlich gleich starken Strömen eine deutliche Abnahme gegen XV und XVI mit schwächeren Strömen. Da ausserdem nur bei den Versuchsreihen VIII, XII, XIII, XIV, XVII der Strom von 1 Bunsen'schen Becher und bei V derjenige von 2 Bechern benutzt ist, und da diese sämmtlich eine deutliche Abnahme der Reibungsconstante zeigen, so folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die innere Reibung der betrachteten Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom vermindert wird.

Stärkere Ströme anzuwenden, war nicht möglich; beim Kupfervitriol konnten schon 2 Bunsen'sche Becher nicht mehr benutzt werden, da sich an der inneren Electrode Krystalle bildeten, die ein fast vollständiges Aufhören des Stromes bewirkten. Auch beim Zinkvitriol schlug ein zweiter Versuch mit 2 Bechern fehl.

Die Intensität des magnetischen Feldes scheint keinen merklichen Einfluss auszuüben, da in den Tabellen IV, VII, XI und XII, XIII, XIV, XVII die Werthe der Reibungsconstante nicht wesentlich voneinander verschieden sind.

Auf der Taf. I Fig. 7 sind für die Beobachtungsreihen III, VIII, XIII, XV die Winkelgeschwindigkeiten, welche sich für das jedesmalige Hauptmittel der Reibungsconstanten bei constanter Stromstärke und Intensität des magnetischen Feldes ergeben müssten, durch die Curven dargestellt, während die beobachteten Winkelgeschwindigkeiten nach Reduction auf dieselbe Stromstärke und Intensität des magnetischen Feldes durch punktirte Linien miteinander verbunden sind.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. E. Riecke, an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen für seine freundliche Unterstützung.

XIII. *Ueber eine neue Methode zur Zerlegung des weissen Lichtes in Complementärfarben;*
von Wilhelm von Bezold.[1]

(Hierzu Taf. I Fig. 8—9.)

Die Zerlegung des weissen Lichtes in Paare von Complementärfarben lässt sich bekanntlich nach dem Vorgange von Duboscq in verhältnissmässig einfacher Weise einem Auditorium vorführen.

Man zerlegt das durch eine Spalte einfallende weisse Licht in gewöhnlicher Weise in seine Bestandtheile und bringt eine Cylinderlinse so in den Weg des aus dem Prisma austretenden Farbenfächers, dass sie ohne Anwendung weiterer Apparate die Strahlen wieder zu einem farblosen Spaltbilde vereinigen würde. Ehe dies jedoch zustande kommt, schaltet man in den Weg der Strahlen noch ein ganz schmales Prisma mit ganz spitzem brechenden Winkel ein, welches aus dem Farbenfächer einen schmalen Streifen herausnimmt und zur Seite wirft, sodass nur mehr ein Rest der Strahlen zum Spaltbilde vereinigt wird, und das letztere dementsprechend in der Complementärfarbe des zur Seite geworfenen Lichtes erscheinen muss. Man sieht also dann auf einem auffangenden Schirme in einiger Entfernung voneinander zwei Spaltbilder in complementärer Färbung.

Bei dieser Art, den Versuch anzustellen, bedarf man, abgesehen vom Prisma und der Cylinderlinse, die ohnehin in keiner physikalischen Sammlung fehlen, noch des schmalen Prismas mit minimalem Brechungswinkel, das ausschliesslich zu diesem Experimente zu beschaffen ist.

Es wird deshalb nicht ganz überflüssig sein, eine neue Methode zur Zerlegung des Lichtes in Complementärfarben zu beschreiben, bei welcher eine sehr einfache Vorrichtung an die Stelle des letztgenannten Prismas tritt, und überdies noch ein weiterer Vortheil erreicht wird.

1) Kurze Mittheilung darüber in den Verhandlungen der Berliner physikalischen Gesellschaft vom 3. März 1887.

Diese Vorrichtung verschafft man sich sehr einfach auf folgende Weise:

Man nimmt ein Planparallelglas (Spiegelplatte) ungefähr von den Dimensionen der Cylinderlinse und überzieht es auf der einen Seite mit Stanniol.

Die so erhaltene Belegung halbirt man zuerst durch einen scharfen (horizontalen) Schnitt AB (Fig. 8) und führt dann senkrecht auf AB zu beiden Seiten des Mittelpunktes in wenigen Millimetern Abstand zwei weitere scharfe Schnitte fe und gh, sodass die ganze Belegung in sechs Theile getheilt wird.

Hierauf löst man drei dieser Theile in der Weise vom Glase ab, dass auf der einen Seite von AB, ich will annehmen auf der oberen Hälfte der schmale Streifen zwischen fe und gh in Wegfall kommt, während die Fortsetzung dieses Streifens auf der unteren Hälfte belassen und statt dessen die sie einfassenden rechteckigen Stücke abgetragen werden.

Der so entstandene Schirm bietet demnach einen Anblick dar, wie er durch Fig. 8 versinnlicht wird, wobei die schwarzen Partien den übrig gelassenen Rest der Belegung bedeuten.

Bezeichnet nun (Fig. 9_a) L den einfallenden Strahl weissen Lichts, P das Prisma, C die Cylinderlinse und SS den Schirm, auf welchem das weisse Spaltbild entsteht, wenn sonst keine weiteren Apparate in den Weg der Strahlen eingeschaltet werden, und führt man dann dicht bei C den eben beschriebenen Schirm ein, so erscheint die obere Hälfte S_1 des Spaltbildes in jener Spectralfarbe, welche durch den Schlitz bei eh hindurchgehen konnte, die untere Hälfte S_2 hingegen (Fig. 9_b) zeigt jene Farbe, wie sie durch Mischung der übrigen Farben hervorgebracht wird.

Die beiden Hälften des Spaltbildes sind demnach complementär gefärbt, jedoch von sehr verschiedenem Sättigungsgrade (Reinheit). Während die obere Hälfte S_1 eine nahezu reine Spectralfarbe zeigt, ist die Complementärfarbe in S_2 blass.

Genau dasselbe ist natürlich auch der Fall, wenn man die

von Duboscq angegebene Methode der Zerlegung anwendet, aber der grosse Unterschied der Sättigung fällt bei dieser Methode nicht ins Auge, weil die Entfernung der beiden complementären Bilder die Vergleichung erschwert, bei der eben beschriebenen aber tritt er sehr lebhaft hervor, und möchte ich eben darin einen besonderen Vorzug derselben erblicken.

Berlin, im Mai 1887.

XIV. *Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und Constitution der Verbindungen; von Eduard Kock.*

Bekanntlich treten in den Absorptionsspectren gefärbter Körper Veränderungen ein, wenn gewisse Atome derselben durch andere Atome ersetzt werden. Die Zahl der in dieser Richtung erschienen Arbeiten ist noch eine relativ kleine; es sei hier auf die Untersuchungen von G. Krüss und S. Oeconomides[1]), J. H. Stebbins[2]) und Bernthsen und Goske[3]) verwiesen.

Die von Krüss und Oeconomides untersuchten Verbindungen sind hauptsächlich Indigo, Fluoresceïn und deren Derivate. Die Verfasser kommen durch ihre Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff des Benzolkernes oder der Seitenkette eine Verschiebung der Absorption gegen das rothe Ende des Spectrums hervorruft, während die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe im allgemeinen das Gegentheil bewirkt.

Bei den unten beschriebenen Versuchen stellte ich mir

---

1) G. Krüss u. S. Oeconomides, Chem. Ber. **16**. p. 2051. 1883 u. **18**. p. 1426. 1885.

2) J. H. Stebbins, Amer. chem. journ. **6**. p. 304. 1885.

3) Bernthsen u. Goske, Chem. Ber. **20**. p. 933. 1887.

die Aufgabe, zu untersuchen, welche Veränderungen in den Absorptionsspectren einiger Nitrosoverbindungen hervorruft:

a) der Ersatz des Wasserstoffes im Benzolkern durch Cl, Br und J;

b) der Ersatz desselben durch Alkyle;

c) der Ersatz des Alkyls einer primären Amidogruppe durch Homologe und durch Phenyl und

d) die Vertretung des Wasserstoffes einer primären Amidogruppe durch ein Alkyl.

Da es bei der Vergleichung solcher Absorptionsspectren wesentlich ist, unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, vor allem die Intensität der Lichtquelle sich nicht ändern darf, und eine schnell aufeinander folgende Beobachtung erwünscht ist, so wurde folgender Apparat construirt.

In einer Führung liess sich ein Schlitten verschieben, auf den die Absorptionströge gestellt wurden. Sie wurden durch Leisten, die gleichzeitig mit ihnen in eine Furche des Schlittens eingelegt waren, in dieser festgeklemmt. Es konnten 6 Tröge nebeneinander aufgestellt werden. Ein verticales, mit sechs kreisrunden Oeffnungen versehenes, geschwärztes Messingblech liess nur die Strahlen auf den Spalt des Spectroskopes fallen, welche die absorbirenden Körper passirt hatten, fing aber diejenigen Strahlen ab, welche nur durch die Glastheile des Troges gegangen waren. Den Schlitten konnte man mittelst zweier an seinen Enden befindlicher Schnüre vor dem Spalt vorbeiziehen; eine Einschnappfeder hielt ihn fest, sobald der Mittelpunkt eines Troges sich gerade vor demselben befand.

Die Breite der oben erwähnten Furche war so gewählt, dass 3 Tröge hintereinander aufgestellt werden konnten, dass man also dieselbe Lösung in der einfachen, zweifachen und dreifachen Schicht untersuchen konnte.

Die Absorptionströge bestanden aus einer Glasplatte, in die in der Mitte ein kreisrundes Loch gebohrt war, von dem aus nach der einen Kante ein Schlitz nach dem Rande ging. Auf ihre beiden Seiten wurden andere Glasplatten gekittet. Dadurch, dass alle durchbohrten Glasplatten aus derselben

Spiegelglasplatte von 4,3 mm Dicke hergestellt waren, hatten alle absorbirenden Schichten dieselbe Dicke.

Die untersuchten Körper gehören zu der wenig zahlreichen Klasse derjenigen Substanzen, welche eine continuirliche, vom Roth und vom Blau in das sichtbare Spectrum hineinreichende Absorption zeigen. Sie lassen ein grünes, mehr oder weniger breites Lichtband übrig. Es wird deshalb auch hier wie in manchen anderen Fällen statt von einem Absorptionsspectrum und Absorptionsbanden zweckmässig von einem Transmissionsspectrum und Transmissionsbanden die Rede sein. Die Lösungen in Alkohol und einem Gemisch aus Chloroform und Alkohol enthalten moleculare Mengen der betreffenden Verbindungen; sie wurden in zwei Concentrationen untersucht. Da die Lösungen der Halogenverbindungen sich schnell zersetzten, so wurden sie sogleich nach der Darstellung gewonnen. Vor der Ausführung der Messungen waren auf der Scala des Apparates folgende Zahlen für die Lage einiger der wichtigsten Spectrallinien abgelesen worden:

Ka α auf Theilstrich	18	Tl α auf Theilstrich	68,5
Li α „ „	32,5	Sr δ „ „	105
Na „ „	50	Cs β u. α „ „	107,5 u. 110
Ca β „ „	61,7		

Auf Grund dieser Ablesungen wurde eine Wellenlängecurve construirt, aus welcher sich durch graphische Interpolation für die abgelesenen Transmissionsgrenzen folgende Werthe in Wellenlängen ergaben:

Concentrirte Lösung.

	Concentration der Lösung		Einfache		doppelte		dreifache Schicht	
Nitrosomethylanilin . . .	1,12 g	in 100 g Alkohol	645	695	616	500	570	502
Nitrosodimethylanilin . . .	1,25 „	„	675	510	604	516	604	511
Nitrosoäthylanilin	1,25 „	„	657	596	657	503	Undurchsicht.	
Nitrosodiäthylanilin . . .	1,47 „	„	667	506	616	516	493	516
Nitrosopropylanilin	1,35 „	„	675	496	623	503	579	510
Nitrosoisobutylanilin . . .	1,47 „	„	667	496	593	503	570	504
Nitrosomethyl-o-Toluidin . .	1,25 „	„	681,5	496	627	503	601	506

Verdünnte Lösung.

	Concentrat. der Lösung		einfache		doppelte		dreifache Schicht	
Nitrosomethylanilin	0,28 g	in 100 g Alkohol	735,5	476	720	486	682	487
Nitrosodimethylanilin . . .	0,31 "	"	750,5	496	694	500	682	505
Nitrosoäthylanilin	0,31 "	"	728	486	735,5	487	671,5	490,5
Nitrosodiäthylanilin	0,37 "	"	720	496	699	501,5	675	506
Nitrosopropylanilin	0,34 "	"	735,5	482	716	486	659	491
Nitrosoisobutylanilin . . .	0,37 "	"	735,5	482	720	487	659	491
Nitrosomethyl-o-Toluidin . .	0,31 "	"	767	486	735,5	490,5	735,5	495
Nitrosoäthyl-o-Toluidin . .	0,35 "	"	750,5	491	728,5	496	675	496
Nitrosodiphenylamin . . .	0,41 "	"	714	536	694	542	681,5	554
Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin .	0,42 "	"	750	506	718	507,5	728,5	511,5
Nitrosodimethyl-m-Chloranilin	0,38 "	Chloroform-alkohol	716	501	681,5	506	671,5	507,5
Nitrosodimethyl-m-Bromanilin	0,47 "	Chloroform-alkohol	716	505	681,5	510	671,5	510
Nitrosodimethyl-m-Jodanilin .	0,58 "	Chloroform-alkohol	716	506	681,5	511,5	671,5	516

Die Messungen an der wenig brechbaren Grenze des durchgelassenen Lichtbandes waren wenig genau, da die Absorption sich nur langsam mit der Wellenlänge änderte.

Besondere Versuche mit phosphorescirenden und fluorescirenden Schirmen zeigten, dass weder im Ultraviolett, noch im Infraroth eine merkliche Transmission vorhanden war.

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass diese Untersuchungen den von Krüss aufgestellten Satz auch an diesen Verbindungen bestätigen, nämlich dass der Eintritt von Methyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff im Benzolkern oder in der Seitenkette eine Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums bewirkt.

Ferner beobachtet man bei dem Eintritt der drei Halogene denselben allmählichen Uebergang, wie er sich auch sonst hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei diesen drei Elementen kundgibt. Die Absorption rückt vom Blau nach dem Roth, wenn man erst an Stelle des Chlors Brom und dann Jod einführt. Der Eintritt von Jod erhöht ausserdem die Absorption sehr stark; es ist hier die Grenze nicht so scharf wie bei Chlor und Brom. Bei der Vertretung des Methyls im Nitrosomethylanilin durch Homologe macht sich eine Unregelmässigkeit

insofern bemerkbar, als mit dem Eintritt der Homologen die Transmission nicht in dem Maasse abnimmt, wie man erwarten sollte; die Vertretung des Methyls durch Aethyl bewirkt eine beträchtliche Verschiebung, dagegen übt der Eintritt von Propyl eine verhältnissmässig geringe Wirkung aus und ist nahezu gleich der Wirkung des Isobutyls.

Beim Uebergange vom Nitrosomethyl- zum Nitrosodimethylanilin sind die Verschiebungen grösser, als bei dem Aethyl- und Diäthylderivat. Die Diderivate haben eine sehr viel stärkere Absorption als die Monoderivate. Von den beiden Isomeren Dimethylanilin und Nitrosomethyl-o-Toluidin zeigt ersteres die grösste Ablenkung nach dem Roth, dieselbe wird also durch die Stellung des Methyls in der Seitenkette hervorgerufen. Der Ersatz der Alkyle durch Phenyl bewirkt die grösste Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

Phys. Inst. d. Univ. Erlangen, im Juni 1887.

XV. *Experimentaluntersuchungen über rotirende Flüssigkeiten; von Wilhelm von Bezold.*

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom 17. März 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 10. I–XV.)

Vor zwei Jahren habe ich eine Methode beschrieben[1]), mit deren Hülfe Strömungen an der Oberfläche und im Innern von Flüssigkeiten vortrefflich zur Anschauung gebracht werden können.

Hierbei hatte ich mich jedoch auf Untersuchung solcher Strömungen beschränkt, wie sie durch Temperaturdifferenzen hervorgebracht werden, und wie sie eben deshalb auch in scheinbar ruhenden Flüssigkeiten fortwährend vorhanden sind, sofern nicht ganz besondere Vorkehrungen getroffen werden, um jede Temperaturschwankung auszuschliessen.

Meteorologische Forschungen veranlassten mich, von der

1) v. Bezold, Sitzungsb. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 1884. Heft 2 u. 4. Wied. Ann. 24. p. 27 u. 569. 1885.

eben bezeichneten Beschränkung abzugehen und die Versuche auf Fälle auszudehnen, in welchen der Flüssigkeitsmasse neben den durch die Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Strömungsbewegungen noch eine Rotation ertheilt wird oder ertheilt worden war.

Der Erfolg zeigte, dass sich thatsächlich auf diesem Wege eine Reihe von Vorgängen anschaulich machen lässt, die, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen, bei der Bildung der Cyklonen eine Rolle spielen, von denen es jedoch wegen ihrer äusserst verwickelten Natur auf mathematischem Wege nur schwer wird, Rechenschaft zu geben, noch schwerer aber eine anschauliche Vorstellung zu gewinnen.

Hier will ich mich zunächst damit begnügen, die angedeuteten Erscheinungen von dem rein physikalischen Standpunkte aus zu beschreiben, während die Schlüsse, welche man von einem solchen „Sturm im Glase Wasser" auf die Vorgänge in der Atmosphäre ziehen kann, erst später ihre weitere Ausführung finden sollen:

Versetzt man ein cylindrisches, mit Wasser gefülltes Glas in eine rotirende Bewegung um die Axe des Cylinders, so theilt sich, wie längst bekannt, diese Rotation erst allmählich infolge der inneren Reibung den inneren Schichten der Flüssigkeit mit.

Hierbei sind die Vorgänge wesentlich verschieden, je nachdem die Oberfläche des Wassers vollkommen rein ist oder nicht.

Im letzteren Falle verhält sie sich wie eine starre Fläche, also gerade so, wie der Boden des Glases, im ersteren wie eine ausserordentlich elastische.

Man kann dies, wie ich schon a. a. O. flüchtig angedeutet habe, vortrefflich nachweisen, wenn man sich der „hektographischen" — in Referaten hiess es fälschlich „autographischen" — Tinte bedient.

Hat man ein Glas mit Wasser einige Tage lang offen oder nur lose bedeckt ruhig stehen lassen, und bringt man alsdann mit der Reissfeder einen Tropfen der obengenannten Tinte auf die Fläche, so zerreisst die letztere wie eine Membran nach einer oder mehreren Richtungen, und die Tinte

breitet sich in den Rissen aus, wie z. B. in dem in Fig. 10. I_a versinnlichten Falle.

Dreht man nun das Glas, nachdem man es auf ein geeignetes Stativ, noch besser auf eine Schwungmaschine gebracht hat, langsam um seine Axe, so drehen sich die Risse mit, gerade wie wenn die Membran, mit der ich die Oberfläche verglichen habe, fest mit dem Glase verbunden wäre.

Die in Fig. I_a dargestellte Oberfläche würde mithin nach einer Vierteldrehung den Fig. I_b wiedergegebenen Anblick gewähren.

Ganz andere Erscheinungen treten ein, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist, und wenn überdies durch vorausgegangene Reinigung und Benetzung des Glases für vollkommene Adhäsion zwischen Wasser und Glas Sorge getragen ist.

Dann erhält man, sofern nämlich die Flüssigkeit etwas kühler ist als die umgebende Luft, die schon in der ersten der erwähnten Abhandlungen beschriebene Strahlenfigur (Fig. II), die nun nach eingeleiteter Rotation der Reihe nach die in den Fig. III—VII wiedergegebenen Formen annimmt.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass man etwa um 45° gedreht und dann wieder die Flüssigkeit sich selbst überlassen habe.

Betrachtet man nun die Figuren genauer, so sieht man, dass kurz nach Einleitung der Rotation nur die dem Glase unmittelbar anhaftenden Flüssigkeitstheilchen mitgerissen werden, während alle übrigen vollkommen träge in ihrer ursprünglichen Lage verharren.

Allmählich pflanzt sich jedoch die Bewegung mehr und mehr nach der Mitte hin fort, und zwar in der Weise, dass nach dem Aufhören der Rotation zuerst die dem Rande benachbarte Schicht nachgezogen wird, dabei immer grössere Geschwindigkeit erreicht und schliesslich über die Gleichgewichtslage hinausschiesst, wie dies Fig. V versinnlicht.

Allmählich beruhigt sich die eben betrachtete Schicht, die Bewegung überträgt sich auf die nächste nach dem Centrum zu, diese überschreitet ebenfalls wieder die Gleich-

gewichtslage, und so werden immer centraler liegende ringförmige concentrische Gebiete von der Bewegung ergriffen, während die peripherisch gelegenen wieder in Ruhe gekommen sind.

Die Ausbuchtung im Sinne der Rotationsrichtung, wie sie in den Figuren V—VII kenntlich ist, schreitet demnach immer weiter nach innen, bis endlich vollkommenes Gleichgewicht hergestellt ist.

Dies tritt um so später ein, je grösser der Winkel war, um welchen gedreht wurde, sodass bei mehreren vollen Umdrehungen und ziemlich weiten Gefässen (10—12 cm) mehrere Minuten vergehen, bis die Rotationsbewegungen gänzlich erlöschen.

Dabei beziehen sich jedoch die eben besprochenen Figuren zunächst nur auf die Oberfläche.

Es kommen übrigens auch an der Oberfläche noch begleitende Erscheinungen hinzu, die nicht übersehen werden dürfen. Bald nach Beginn und noch einige Zeit bis nach dem Aufhören der Drehbewegung des Glases hat es nämlich vorübergehend den Anschein, als ob die Streifen, die hier in den Figuren II und III gezeichnet sind, überhaupt verschwunden seien.

Dass dies nur Täuschung sein kann, geht schon daraus hervor, dass sie bald nach Unterbrechung der Drehung wieder erscheinen, wird aber vollkommen klar, wenn man etwas genauer hinsieht.

Dann bemerkt man nämlich leicht, dass ebenso wie sich die Bewegung auf der Oberfläche von der Peripherie nach dem Centrum hin fortpflanzt, auch eine allmähliche Fortpflanzung von der Oberfläche nach dem Inneren der Flüssigkeit hin stattfindet, so zwar, dass selbst ganz nahe unterhalb der Oberfläche gelegene Flüssigkeitstheilchen erst sehr beträchtlich später von der Bewegung ergriffen werden, als die Punkte der Oberfläche selbst.

Dies hat zur Folge, dass die radialen Streifen der Fig. II, die in Wahrheit ziemlich tief (d. h. vielleicht bis zu 1 mm) in die Flüssigkeit hineinragen, und so gewissermassen auf hoher Kante stehende Speichen eines horizontal liegenden

Rades darstellen, sich bei der Drehung jalousieartig übereinander lagern und dadurch vorübergehend unsichtbar werden.

Das bisher Gesagte ist zum Theil schon in den citirten älteren Abhandlungen enthalten. Zum Zwecke besseren Verständnisses des Folgenden war es jedoch nicht zu umgehen, sowohl einzelnes in Kürze zu wiederholen, als auch Punkte, die früher nur gestreift wurden, weiter auszuführen, um für die nunmehr zu beschreibenden wesentlich neuen Versuche eine sichere Grundlage zu gewinnen.

Während bei all den bisher beschriebenen Versuchen nur die Vorgänge ins Auge gefasst wurden, welche während oder nach der Rotation in einem mit Wasser gefüllten Glase an der freien Oberfläche zu beobachten sind, soll nämlich jetzt die Aufmerksamkeit den hierbei im Inneren der Flüssigkeit vor sich gehenden Bewegungen zugewendet werden.

Da es sich hierbei wesentlich darum handelte, die Flüssigkeit in langsame gleichförmige Rotation zu versetzen, so liess ich mir eine Schwungmaschine so abändern, dass sie in umgekehrtem Sinne arbeiten konnte als sonst.

Bei diesen Apparaten verfolgt man doch im allgemeinen den Zweck, eine vermittelst einer Kurbel an einem grösseren Rade hervorgebrachte Rotation durch einen Schnurlauf in eine raschere umzusetzen.

Für meine Zwecke war die umgekehrte Uebersetzung nothwendig.

Ich liess deshalb an einer gewöhnlichen Schwungmaschine dort, wo man sonst die bekannten Demonstrationsapparate für die Wirkung der Fliehkraft, z. B. das Centrifugalpendel, anbringt, eine Kurbelaxe einsetzen, über das grosse Rad aber, was die sonst benutzte Kurbel trägt, ein Tischchen, das zur Aufnahme der Bechergläser bestimmt war.

Dadurch, dass die Platte dieses Tischchens aus einer Reihe gegen die Peripherie hin schwach treppenförmig ansteigender Kreisringe besteht, gelingt es ohne grosse Schwierigkeiten, die Bechergläser nahezu centrirt auf dasselbe zu stellen.

Man kann sich übrigens im Nothfalle auch eines einfachen, einigermassen sorgfältig gearbeiteten Tellerstatives

bedienen, und das letztere um die verticale Axe so gut es eben geht, mit den Händen in Rotation versetzen.

Bringt man nun auf den Teller der eben beschriebenen Schwungmaschine ein hinsichtlich der Adhäsionsverhältnisse und der Temperaturen richtig vorbereitetes Becherglas voll Wasser, und wartet man, bis sich nach Aufgabe der Probeflüssigkeit in der Rotationsaxe der l. c. beschriebene, in Fig. XII noch einmal versinnlichte centrale Stamm gut ausgebildet hat, so bemerkt man nach Einleitung der Drehung die folgenden Erscheinungen:

Während der innere Stamm noch vollkommen in Ruhe verharrt, eilen Farbtheilchen sowohl am Boden des Glases, als an der Oberfläche rasch nach aussen und schlagen nun an den Stellen, wo sie den Mantel des Glases berühren, entgegengesetzte Bewegung ein. Von dem Rande der Oberfläche steigen sie abwärts, von jenem der Bodenfläche aufwärts, immer unter lebhafter Drehbewegung, sodass es unter dem Einflusse der Nachwirkung des Lichteindruckes den Anschein hat, als schiebe sich ein farbiger Cylinder von oben her zwischen Glas und Flüssigkeit ein und ebenso vom Boden her.

Setzt man die Drehung fort, so senkt sich der obere cylindrische Rand immer mehr, d. h. er nimmt an Breite zu, während der untere durch Aufsteigen an Ausdehnung gewinnt. Zugleich wird nun auch der centrale Stamm in die Bewegung hineingezogen, und zwar in der Art, dass die oberen Theile desselben nach aufwärts, die unteren nach abwärts treten. Er scheint sich unter abnehmender Dicke zu strecken, und man sieht deutlich, wie demselben an beiden Enden Flüssigkeit entzogen wird, die dann über Ober- und Bodenfläche hinweg zur Speisung der beiden cylindrischen Streifen verwendet wird.

In diesem Stadium gewährt das Ganze den Anblick Fig. VIII_a. Die Bewegungsrichtungen aber im Glase sind, sofern man von Drehungen um die Verticalaxe absieht, die im Schema Fig. VIII_b versinnlichten.

Unterbricht man nun die Rotation, so geht beinahe

unmittelbar darauf mit den Bewegungen im Glase eine gewaltige Veränderung vor sich.

Die beiden Cylindermäntel, welche sich zuerst von Boden und Oberfläche aus nach der Mitte hin ausbreiteten, ziehen sich rasch zurück, der obere nach aufwärts, der untere nach abwärts, und erfahren zugleich Einschnürungen, sodass kelchartige Gebilde entstehen, die zuerst ausserordentlich flach gedrückt erscheinen, aber bald auch im Sinne der Verticalen an Ausdehnung gewinnen und dann allmählich in Formen übergehen, wie sie in den Figuren IX_a, X_a und XI_a dargestellt sind.

Dabei ist die Symmetrie zwischen dem oberen und unteren Gebilde um so vollkommener, je starrer die Flüssigkeitshaut an der freien Fläche ist, d. h. je mehr sich die freie Oberfläche derselben in ihrem Verhalten jenem des Bodens nähert.

Bei den hier gegebenen Abbildungen ist vorausgesetzt, dass sich die Probeflüssigkeit (hectographische Tinte) auf der ursprünglich reinen Wasserfläche bis zum Rande hin ausgebreitet habe, d. h. dass die Flüssigkeitshaut jene Beschaffenheit besitze, wie sie zur Entstehung der in den Figuren II—VII dargestellten Erscheinungen erforderlich ist.

Was nun die Erklärung dieser ausserordentlich schönen Experimente betrifft, so findet man den Schlüssel dafür in den bekannten Vorgängen der inneren Reibung der Flüssigkeit, resp. in den durch die Figuren III—VII dargestellten, bereits früher besprochenen Versuchen, sofern man sich nur daran erinnert, dass die allmähliche Uebertragung der Bewegung von der Wandung und der Bodenfläche des Glases, sowie von der Oberfläche der Flüssigkeit nach dem Inneren derselben in ähnlicher Weise vor sich geht, wie von der Peripherie der Oberfläche nach deren Mittelpunkt zu.

Hat man nun das Glas in Drehung versetzt, so sind es in erster Linie die Oberfläche, sowie die dem Boden unmittelbar benachbarten Schichten, welche bald ihrer ganzen Ausdehnung nach an der Rotation theilnehmen[1]), während

1) Da die Rotation bei diesen Versuchen nicht auf einen Bruchtheil einer Umdrehung beschränkt bleibt, so befinden sich auch breitere Ringe

von allen anderen horizontalen Querschnitten zunächst nur die peripheren Theile ergriffen werden.

Demnach treten an der Ober- und Bodenfläche, sowie in den zunächst benachbarten Schichten sehr bald (am Boden sogar von Anbeginn der Drehung an) längs eines grossen Stückes oder sogar längs der ganzen Radien Centrifugalkräfte ins Spiel, während sich diese Kräfte in allen anderen Querschnitten nur auf die dem Mantel des Cylinders nächstliegenden Theile beschränken.

Denkt man sich die längs der einzelnen Radien wirksamen Centrifugalkräfte summirt und dann nach Richtung und Grösse durch Pfeile angedeutet, so dürfte sich dabei ein Bild ergeben, wie es in Fig. VIII_c versinnlicht ist.

Berücksichtigt man nun noch die Continuität der Flüssigkeit, so versteht man leicht, dass ein Stromsystem entstehen muss, welches, sofern man die Drillungen ausser Acht lässt, dem Schema b entspricht.

Die Folge ist, dass sowohl an und in der Nachbarschaft der Oberfläche, als des Bodens Bewegungen nach der Peripherie hin eingeleitet werden, die dann neben der Rotation vertical ab- und aufsteigende Componenten erhalten, in den mittleren Horizontalschichten des Glases aber in horizontale, nach der Axe hin gerichtete übergehen müssen, da die dort entwickelten schwachen Centrifugalkräfte dem von den obersten und untersten Schichten ausgehenden und durch die Flüssigkeit übertragenen Kräften nicht das Gleichgewicht zu halten vermögen; genau im Einklange mit den Thatsachen.

Nun hält man mit dem Drehen inne.

Die unmittelbar am Glase anliegenden Theile kommen beinahe sofort zum Stillstande, auch in der Oberfläche selbst erlischt die Bewegung rasch von aussen nach dem Mittelpunkte zu.

Ganz anders im Inneren der Flüssigkeitsmasse, dort ist noch alles in lebhafter, wirbelnder, in den allerinnersten Theilen sogar noch in stetig anwachsender Bewegung, da der Eintritt eines

in gleichzeitiger Bewegung, als bei den in den Figuren III—VII wiedergegebenen Experimenten.

stationären Zustandes ohne Zerstörung der Strömungsfigur sich nicht erreichen lässt, und deshalb die Unterbrechung schon vor diesem Zeitpunkte erfolgen musste.

Diese Betrachtung führt sofort zu dem Ergebniss, dass die Horizontalschichten der stärksten Rotation sich nach dem Festhalten des Gefässes unterhalb der Oberfläche und oberhalb der Bodenfläche befinden und fortgesetzt von den beiden Endflächen entfernen müssen.

Dem entsprechend haben die Centrifugalkräfte unter Anwendung eines ähnlichen Schemas, wie es oben benutzt wurde, in diesem Stadium ungefähr eine Vertheilung, wie sie in Fig. IX_c angedeutet ist.

Von den beiden Horizontalschnitten lebhaftester Rotation aber muss Flüssigkeit dorthin getrieben werden, wo sie den geringsten widerstehenden, resp. entgegengesetzt wirkenden Kräften begegnet, d. h. in erster Linie nach der Oberfläche und Bodenfläche zu, in zweiter nach den mittleren Theilen des Glases.

Es entstehen dem entsprechend Strömungen, wie sie, sofern man wieder nur die radialen und verticalen Bewegungen ins Auge fasst, durch Fig. IX_b versinnlicht werden.

In Wahrheit sind es freilich lauter schraubenähnliche Linien, in denen sich die einzelnen Theilchen bewegen, die bildliche Darstellung derselben bietet jedoch so ganz ausserordentliche Schwierigkeiten, dass ich einen derartigen Versuch gar nicht wage und mich nur mit ein paar Andeutungen nach dieser Richtung hin begnüge, wie ich sie in den Fig. XIII und XIV gemacht habe.

Das in Fig. IX_b versinnlichte Stromsystem hat nun zur Folge, dass die beiden während der Rotation des Gefässes entstandenen und in Fig. VIII_a abgebildeten niedrigen Cylindermäntel rasch nach oben, resp. unten und nach der Axe hin gedrängt werden. Dabei sind, wenn man zunächst nur die obere Hälfte des Glases ins Auge fasst, die Bewegungen nach der Axe zu in den unmittelbar unterhalb der Oberfläche gelegenen Schichten die lebhaftesten, da die Oberfläche selbst wegen der dort vorhandenen Spannungen den Bewegungen Hindernisse in den Weg legt, während doch andererseits die

Vertheilung der wirkenden Kräfte eine derartige ist, dass die der Oberfläche nächst liegenden Theilchen die grösste Beschleunigung nach der Axe hin erfahren.

Dies hat zur Folge, dass der während der Rotation des Glases entstandene Cylindermantel nicht nur mit seinem unteren Rande rasch aufwärts schreitet, sondern zugleich eine Einschnürung erfährt, die ihm eine Gestalt gibt, welche an die eines einschaligen Hyperboloides erinnert, freilich mit mangelhafter Symmetrie in Bezug auf die zur Rotationsaxe senkrechten Focalebene.

Ganz ähnlich verhält es sich in der Nachbarschaft der Bodenfläche. Der dort entstandene Cylindermantel tritt rasch nach abwärts, erfährt dabei ebenfalls eine Einschnürung und bildet nun einen Kelch, wie aus Fig. IX_a ersichtlich ist.

Hierbei treten jedoch Unterschiede hervor, wie sie durch das verschiedene Verhalten der Oberfläche und der Bodenfläche bedingt sind. Während die letztere vollkommen starr ist, nähert sich die erstere in ihren Eigenthümlichkeiten nur bis zu einem gewissen Grade einer solchen. Infolge dessen erlöschen auch die Bewegungen in der Nähe des Bodens nach Aufhören der Rotation des Gefässes viel rascher, und verschiebt sich dem entsprechend auch der untere Horizontalschnitt stärkster Rotation rascher nach aufwärts als der obere nach abwärts.

Thatsächlich ist auch der am unteren Ende des centralen Stammes entstehende Kelch weit steiler als der am oberen Ende auftretende.

Diese beiden Kelche werden jedoch in der Entwickelung ihrer Randtheile durch die auf- und absteigenden Ströme in der Nachbarschaft der Ober- und Bodenfläche bald gestört und zum Umbiegen, man könnte sagen Umkrempen, gebracht.

Die Randtheile des oberen Kelches z. B. werden zuerst von der an der Peripherie des Glases vorhandenen aufsteigenden Strömung erfasst, nach oben, dann mit Annäherung an die Oberfläche einwärts und hierauf wieder abwärts geführt. Hierdurch gelangen sie aber wiederum in die Gegend

stärkster Rotation und werden nun abermals nach auswärts geschleudert. Da jedoch bei dieser Bewegung nach aussen das Spiel rasch von neuem beginnt, so entstehen förmliche Voluten — die an jene der jonischen Säulen erinnern —, und von denen man oft eine ganze Reihe zählen kann.

Aehnlich, jedoch mit gewissen Modificationen, verhält es sich mit dem unteren Kelche, sodass das Ganze in diesem Stadium einen Anblick gewährt, wie Fig. X_a, während das Stromsystem — natürlich wieder nur sofern es sich um radiale und verticale Componenten handelt — durch Fig. X_b, die Vertheilung der Centrifugalkräfte aber durch Fig. X_c dargestellt wird.

Allmählich tritt nun in der Nachbarschaft des Glases und der Oberfläche Ruhe ein, und die Bewegungen beschränken sich mehr und mehr auf die centralen Theile der Flüssigkeit.

Die Querschnitte lebhaftester Rotation nähern sich einander fortgesetzt, und der axiale, bis jetzt nur den secundären auf- und abwärts wirkenden Einflüssen der Drehung ausgesetzte Stamm beginnt nun selbst daran theilzunehmen.

Dementsprechend erfahren aber auch die verticalen Bewegungen des axialen Stammes eine Umkehrung, während sie von Beginn der Rotation bis zu dem durch Fig. X_a dargestellten Stadium von der Mitte weg nach oben und unten gerichtet waren und dementsprechend eine Streckung des Stammes zur Folge hatten, so streben sie nun nach der Mitte hin und drücken ihn gewissermassen zusammen. Zugleich nähern sich die beiden Kelche, und nimmt der untere die Gestalt eines Paraboloides an, das nur in seinem Scheitel noch eingedrückt erscheint und dort noch andeutungsweise den früheren Kelch erkennen lässt.

Die Strömungen werden — wieder unter den oben gemachten Beschränkungen — annäherungsweise durch Fig. XI_b, die treibenden Centrifugalkräfte aber durch die Pfeile in XI_c dargestellt.

Setzt man die Beobachtungen noch weiter fort, so sieht man, wie der axiale Stamm sich in seinem mittleren Querschnitt fortwährend erweitert, bis er endlich ganz verschwindet

und nur noch eine gewisse horizontale Schichtung der Flüssigkeit bemerkbar ist, die jedoch auch bald vollkommener Mischung der Farbe mit dem Wasser Platz macht.

Hierbei darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass es durchaus nicht leicht ist, die Erscheinungen bis zu den letzten Stadien zu klarer und präciser Entwickelung zu bringen.

Dies gelingt nur, wenn die Strömungsfigur, die man als Ausgangspunkt wählt, einen hohen Grad von Symmetrie besitzt, d. h. wenn der verticale Stamm thatsächlich die Axe des Glases als Mittellinie hat, und wenn überdies das Glas selbst gut centrirt auf die Rotationsmaschine aufgesetzt ist.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so verlieren die Figuren ihre Regelmässigkeit, sobald die dem Stamme angehörigen Theile anfangen, an der Rotation theilzunehmen, dann werden excentrischer gelegene nach der Peripherie hingeschleudert, und die ganze Figur wird zerstört.

Nun erfordert es aber grosse Vorsicht, wenn die als Ausgangspunkt dienende Strömungsfigur, die ich in Fig. XII absichtlich noch einmal abgebildet habe, jenen hohen Grad von Regelmässigkeit besitzen soll, wie ihn eben diese Figur zeigt.

Dies tritt nur ein, wenn alle einseitigen Erwärmungen durch Bestrahlung u. s. w. vermieden sind, und machen sich sogar schwache Erwärmungen, welche das Glas vor der Füllung mit dem zum Versuche dienenden Wasser erfahren hat, noch nachträglich geltend. Es ist deshalb schwierig und nur unter Benutzung besonderer Vorsichtsmaassregeln möglich, die Versuche im geheizten Zimmer in vollkommener Weise auszuführen, bei Lampenlicht aber so gut wie gar nicht. Ebenso störend wirkt selbstverständlich Sonnenschein.

Dies gilt jedoch nur, sofern es sich darum handelt, die Erscheinungen bis in die späteren Stadien zu verfolgen. Begnügt man sich damit, die in den Fig. VIII und IX dargestellten und erläuterten Versuche zu wiederholen, so hat man keinerlei nennenswerthe Schwierigkeiten zu überwinden.

Ebenso leicht ist es, die in den Fig. I—VII abgebildeten Experimente nachzumachen.

Dagegen fordert es freilich ziemlich viel Mühe und sehr

vielfache Wiederholungen der Versuche, um in den rasch vorübergehenden Erscheinungen jene Gesetzmässigkeiten zu erkennen, wie ich sie im Vorstehenden beschrieben habe, und wie sie wenigstens im grossen und ganzen auch den Thatsachen entsprechen dürften.

Zu diesem Zwecke ist es unerlässlich, sich in verschiedenen Stadien der Versuche eines Hülfsmittels zu bedienen, das ich schon früher in Anwendung gebracht, und dem ich den Namen des „Probetropfens" oder „Probefadens" gegeben habe.

Wenn man in ein Glas, in welchem bereits eine Strömungsfigur hergestellt ist, noch eine ganz kleine Spur unverdünnter hektographischer Tinte bringt, d. h. aus einer Feder vorsichtig dicht unter die Oberfläche treten lässt, so sinkt ein Tropfen rasch nieder, einen Faden hinter sich herziehend.

Ist die Flüssigkeit in Rotation begriffen, so wird dieser Faden aus der verticalen Richtung abgelenkt, und man kann aus seiner Gestalt, bez. aus dem Wege, den der vorangehende Tropfen einschlägt, einen Schluss ziehen auf die Bewegungen der Flüssigkeit.

Mit Hülfe solcher Tropfen wurden im Zusammenhalte mit den in den Fig. VIII_a—XII_a abgebildeten Erscheinungen die Schemata gewonnen, welche unterhalb der betreffenden Figuren zur Erläuterung beigefügt sind.

In den Fig. XIII und XIV sind einige solcher Probetropfen, oder richtiger Probefäden, abgebildet, jedoch ohne Berücksichtigung der Brechung, welche sie natürlich sämmtlich dort zeigen, wo der Rand der Flüssigkeit sie zu durchschneiden scheint.

Diese Figuren bilden demnach ebensowohl wie Fig. XV eigentlich ein Mittelding zwischen rein schematischen und wirklich perspectivischen Zeichnungen.

Die erste derselben, Fig. XIII, entspricht einem Zustande, wie er dem in Fig. VIII_a dargestellten vorangeht, sie zeigt, wie bei eben eingeleiteter Rotation selbst sehr dicht unterhalb der Oberfläche gelegene Flüssigkeitsschichten noch vollkommen in Ruhe sind, sodass der Faden in den ersten

Augenblicken des Sinkens Spiralen beschreibt, die sich infolge der Fliehkraft allmählich erweitern. Hierbei nähert sich der Faden während des Herabsinkens anfänglich der Wand des Glases, um erst, wenn er noch weiter herabgesunken ist, infolge der aus Fig. VIII_b ersichtlichen einwärts gerichteten Strömungen ebenfalls nach der Axe hin geführt zu werden.

In ähnlicher Weise lehrt ein Probefaden (Fig. XIV), der in einem Versuchsstadium aufgegeben wurde, wie es zwischen den in Fig. IX_a und X_a abgebildeten vorhanden ist, durch seine eigenartige Gestalt die Art und Weise verstehen, wie sich die eigenthümlichen Umkrempungen bilden, welche den Fig. X_a und XI_a einen so merkwürdigen Charakter verleihen.

Nicht unbeachtet bleiben dürfte bei der letztbesprochenen Figur auch die kreisförmige, von Farbe freie Fläche, welche sich nach längerer Rotation jedesmal entwickelt und zeigt, dass man es bei dem Kelche mit einem hohlen Gebilde zu thun hat, welches man mit Recht mit einem einschaligen Hyperboloid vergleichen darf, wie dies oben geschehen ist.

Ganz besonders gut entwickelt sich dieser farbfreie Kreis, wenn der bei Beginn des Versuches aufgetragene Tropfen der Tinte sich nicht bis zum Rande der Oberfläche ausgebreitet hatte, und wenn man dann eine lang fortgesetzte Rotation einleitet. In diesem Falle schliesst sich jedoch der niedrige Cylindermantel farbiger Flüssigkeit nicht wie in Fig. VIII_a eng an die Wandung des Glases an, sondern er bleibt an der inneren Seite des in Fig. VIII_b dargestellten absteigenden Stromes, sodass die ganze Figur den Anblick von Fig. XV gewährt, ja schliesslich sogar in ein hohles Rohr übergeht.

Hiermit glaube ich, die Beschreibung dieser Versuche an sich beschliessen zu dürfen, und möchte nun nur noch auf den einen Punkt hinweisen, der mich überhaupt zu dem genaueren Studium dieser Erscheinungen veranlasste, und der den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen auf einem anderen Gebiete bilden soll.

Es sind dies die eigenthümlichen Bewegungen, wie man sie innerhalb des unteren Kelches in den in den Figuren X und XI versinnlichten Stadien der Entwickelung beobachtet.

Hier bemerkt man, dass in der Fläche des Kelches selbst die Flüssigkeit in Spiralen aufwärts steigt, während sie in der Axe herabgezogen wird, ein Vorgang, der besonders dann recht klar vor Augen tritt, wenn sich in dem axialen Stamme irgend ein Faden durch grössere Länge — sodass er den übrigen vorangeht — oder durch intensivere Färbung auszeichnet, wie dies in Fig. XI_a vorausgesetzt ist.

Diese verschiedenartige Bewegung so eng benachbarter Theilchen tritt aber ein infolge von Rotationen, die von dem Mantel eines Cylinders ausgehend allmählich die der Axe benachbarten Schichten mehr und mehr in Mitleidenschaft ziehen, und wobei zugleich bis auf eine gewisse Entfernung von der Axe aufwärts gerichtete Componenten ins Spiel kommen.

Ueberschreitet nun die Rotationsgeschwindigkeit gewisse Grenzen, so muss es wegen der mit Annäherung an die Axe zunehmenden Winkelgeschwindigkeit eine Stelle geben, an welcher die nach einwärts gerichteten Componenten durch die entgegengesetzten der Centrifugalkraft überwunden werden und schliesslich in auswärts gerichtete übergehen. Gehen aber diese Bewegungen über einer Fläche vor sich, die grosse Reibungswiderstände darbietet, dann wird zunächst einmal der Radius, bei welchem dieses Umspringen stattfindet, immer grösser, je mehr man sich von dieser Fläche entfernt, andererseits aber wird Flüssigkeit von dort her nachgezogen, wo sie am leichtesten beschafft werden kann, und das ist in diesem Falle in der Axe von oben her.

Ganz ähnliche Bedingungen, wie wir sie in dem geschilderten Stadium in der innerhalb des Glases rotirenden Wassermasse vor uns haben, finden sich bei Cyclonen mit sehr grossen Geschwindigkeiten, also bei den sogenannten Tornados oder Wettersäulen wieder. Auch dort hat man es mit Rotationen um eine verticale Axe zu thun, und zwar mit

Strömen, welche sich in Spiralen einem Centrum nähern, um gleichzeitig allmählich in die Höhe zu steigen.

Hierbei ist es sehr wohl denkbar, dass bei Ueberschreiten einer gewissen Grenzgeschwindigkeit ähnliche Verhältnisse eintreten, wie man sie im Inneren des eben betrachteten Kelches beobachtet.

Wegen der grossen Reibung, welcher die bewegte Luft an der Erdoberfläche ausgesetzt ist, wird die Rotationsgeschwindigkeit mit der Entfernung von dieser Fläche wachsen, und dementsprechend auch die Centrifugalkräfte. Andererseits wächst die Winkelgeschwindigkeit mit der Annäherung an die Axe. Es ist deshalb sehr wohl denkbar, dass in einiger Entfernung über der Erdoberfläche und in unmittelbarer Nähe der Axe die im allgemeinen nach dieser Axe hin gerichteten Componenten der Beschleunigung in auswärts gerichtete übergehen und dementsprechend in der Axe noch weitere Luftverdünnung erzeugen.

Da nun einem raschen Nachströmen von unten her die eben erwähnten Reibungswiderstände im Wege stehen, so strömt in den stark luftverdünnten Raum Luft von dorther nach, wo sie geringeren Widerständen begegnet, d. h. von oben, und gibt damit zu dem Entstehen eines absteigenden Stromes in der Axe selbst Anlass.

Thatsächlich haben die von den Wolken herabreichenden Schläuche, sowie verschiedene andere die eigentlichen Tornados begleitenden Erscheinungen Hrn. Faye[1]) veranlasst, die allgemein geltenden und durch unsere Wetterkarten tausendfach bestätigten Anschauungen von dem Wesen der Cyclonen zu bekämpfen und dasselbe nicht in einem aufsteigenden, sondern in einem absteigenden Strome zu suchen.

In dieser schroffen Form wird natürlich kein Meteorologe den Auseinandersetzungen des Hrn. Faye zustimmen können, da es, wie schon bemerkt, nur eines Blickes auf die synoptischen Karten bedarf, um sich davon zu überzeugen, dass bei jeder Cyclone einwärts gerichtete Componenten vorhanden sind, resp. ein Zuströmen der Luft von der Peri-

1) Faye, Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des longitudes. Ib. pour l'an 1886.

pherie nach dem Centrum hin stattfindet, und dass dementsprechend ein Aufsteigen und späteres Abfliessen der Luft in die Höhe eine unbedingte Nothwendigkeit ist.

Dagegen scheint es nach dem oben Gesagten durchaus nicht undenkbar, dass bei gewissen hochgesteigerten Geschwindigkeiten gerade die Axe des Sturmes von diesem Aufsteigen unberührt bleibe, ja sogar in ihrer unmittelbaren Nähe von absteigenden Strömen umgeben sei.

Diese Auffassung passt nicht nur zu den eben beschriebenen Versuchen, sondern sie steht auch im Einklange mit den von Hrn. Oberbeck entwickelten Formeln[1], welche zeigen, dass auswärts gerichtete Componenten auftreten, sobald die Geschwindigkeiten der rotirenden Luftmassen, resp. deren verticale Componenten gewisse Grenzen übersteigen.

Hr. Oberbeck glaubt nun, eben deshalb solche Geschwindigkeiten von der Betrachtung ganz ausschliessen zu müssen, eine Annahme, der man in der Mehrzahl der Fälle, also bei allen gewöhnlichen Depressionen, sicherlich beipflichten muss.

Dagegen ist es doch wohl zu weit gegangen, wenn man einen solchen Fall einfach als unmöglich bezeichnen wollte, im Gegentheile scheinen es eben gerade solche Ausnahmefälle zu sein, welche zu der Entstehung der eigentlichen Tornados oder Wettersäulen Anlass geben.

Hiermit mögen diese Betrachtungen abgebrochen werden. Der Hauptzweck dieser Zeilen war es nur, eine Reihe schöner Erscheinungen, die man in rotirenden Flüssigkeiten beobachten kann, zu beschreiben und in ihren Hauptzügen zu erklären.

Inwiefern es zulässig ist, die hierbei gewonnenen Anschauungen in der zuletzt angedeuteten Weise auf Vorgänge in der Atmosphäre zu übertragen, dies kann erst durch eingehende meteorologische und mathematische Untersuchungen mit Schärfe entschieden werden.

---

1) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 128. 1882.

XVI. *Ueber die Bezeichnung der Maasssysteme; von L. Pfaundler.*

Hr. A. Oberbeck hat kürzlich[1]) gegen die Bezeichnungsweise: das „absolute“ und das „irdische“ oder „praktische“ Maasssystem, welche ich in der 8. und 9. Auflage des von mir bearbeiteten Müller-Pouillet'schen Lehrbuches der Physik angewendet habe, den Einwand erhoben, dass man den letzten beiden Ausdrücken eine von dem gewöhnlichen Sprachgebrauch wesentlich abweichende Bedeutung beilegen müsse, wenn sie zur Bezeichnung des betreffenden Maasssystems dienen sollen. Er hält es daher im Interesse einer rationellen Bezeichnungsweise nicht für erwünscht, dass diese Bezeichnungen in allgemeinen Gebrauch kommen, und schlägt für die beiden Maasssysteme die Bezeichnungen: „Massegewichtssystem“ und „Kraftgewichtssystem“ vor.

Ich stimme mit A. Oberbeck darin überein, dass keine der bis jetzt vorgeschlagenen Bezeichnungen beider Maasssysteme, auch nicht die von mir vorgeschlagene „irdisches Maasssystem“, vollständig befriedigt.[2]) Auch die Bezeichnung „absolutes Maasssystem“ deckt sich nicht mit dem, was man damit jetzt sagen will. Dennoch glaube ich, dass von der letzteren Bezeichnung nicht mehr abgegangen werden sollte, da sie durch die Autorität ihres Erfinders und durch vieljährigen Gebrauch zu einem allgemein üblichen terminus technicus geworden ist. Als Bearbeiter des Lehrbuches hatte ich daher zunächst diese Bezeichnung beizubehalten für zweckmässig erachtet. Für das zweite Maasssystem fand ich keine andere Bezeichnung als die des „praktischen“ Systems vor, erst später traf ich auch den Ausdruck „Gravitationsmaasssystem“ angewendet. Ich betrachte es nun als eine Aufgabe der Lehrbücher, ihre Leser vor allem mit den herrschenden Bezeichnungen bekannt zu machen und nur dann daneben zu

---

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **31.** p. 335. 1887.

2) Die Bezeichnung „praktisches Maasssystem“ stammt nicht von mir.

Vorschlägen von neuen Bezeichnungen zu schreiten, wenn die herrschenden zu Missverständnissen Anlass geben können. Dies ist aber bei der Bezeichnung „praktische Maasse" der Fall, weil seit einiger Zeit die dem absoluten Maasssystem zugehörigen Maasse: „Ampère, Volt, Ohm etc." ebenfalls als „praktische Maasse" bezeichnet werden. In Wirklichkeit verhalten sich diese Maasse zu den absoluten Maassen ebenso, wie der internationale Meteretalon zum Erdquadranten, oder wie der internationale Kilogrammetalon zur Masse eines Cubikdecimeters Wasser grösster Dichte; das wirklich gebrauchte Meter sowie das Kilogramm wären hiernach ebenso als „praktische Maasse" zu bezeichnen, wie das Ohm etc. Diese Doppelsinnigkeit der Bezeichnung „praktisches Maass" war es, die mich mehr noch als die übrigen Mängel der Bezeichnung veranlassten, nach einem anderen Ausdruck zu suchen, als welchen ich dann die Bezeichnung „terrestrisches oder irdisches Maass" vorschlug. Dabei leitete mich die Ueberlegung, dass in dem zu bezeichnenden Maasssystem die Definition der Krafteinheit und damit auch der Masseneinheit auf die Grösse der irdischen Schwere basirt ist und nur mit Bezug auf die Erde überhaupt ausgesprochen werden kann. Dass „irdisch" auch im Gegensatz zu „himmlisch" gebraucht wird, ist kein genügender Grund, den Ausdruck zu vermeiden; in der Physik ist er nur im Gegensatz zu „kosmisch" gebräuchlich, und da die Bezeichnung „irdische Schwere" seit langem üblich ist, so kann wohl auch „irdisches Maass" gesagt werden, um den gleichbedeutenden, aber fremden und weniger wohlklingenden Ausdruck terrestrisch zu vermeiden. Was ich selbst gegen diese Bezeichnung einzuwenden hätte, ist der Umstand, dass auch im absoluten Maasssystem die Einheiten der Länge, Zeit und Masse von der Erde abgeleitet sind, nämlich die Längeneinheit von ihrer Grösse, die Zeiteinheit von ihrer Rotationszeit, die Masseneinheit aus ihrer Grösse unter Hinzuziehung eines irdischen Stoffes, des Wassers. Wenn trotzdem das „irdische" Maasssystem vor dem „absoluten" Maasssystem ein gewisses Vorrecht hat, als „irdisch" bezeichnet zu werden, so beruht dieses Vorrecht auf dem Umstande, dass die „absoluten" Maasse von der Erde losgelöst

überall im Kosmos ihre Bedeutung behalten können, während die irdischen Maasse der Kraft und der Masse an der Erde haften und ihren Sinn verlieren, beziehungsweise ihren Werth ändern, sowie wir sie von der Erde auf einen anderen Punkt des Weltalls übertragen wollen.

Ein Meter, eine Kilogrammmasse können wir uns auf den Mond oder die Sonne übertragen denken, ohne dass sie deshalb ihre Grösse ändern. Die Gewichtseinheit (Krafteinheit des irdischen Maasssystems) und ebenso die davon abgeleitete Masseneinheit verliert aber auf dem Monde oder der Sonne entweder ihren Sinn oder ändert ihren Werth; das erstere, wenn man vom Gewicht nur in Bezug auf die Erde sprechen will, das letztere, wenn man, wie oft gebräuchlich, vom Gewicht der Körper auf anderen Weltkörpern spricht.

Habe ich damit die Zulässigkeit und auch bis zu einem gewissen Grade die Berechtigung der Bezeichnung „irdisches Maasssystem", wie mir scheint, erwiesen, so wäre ich dennoch sofort bereit, diese Bezeichnung aufzugeben, wenn mir ein treffenderer Ausdruck hierfür angeboten würde, und ich begrüsse daher mit Freuden die Anregung, welche A. Oberbeck gegeben. Was seinen Vorschlag betrifft, so erkenne ich an, dass die Bezeichnungen „Massegewichtsystem" und „Kraftgewichtsystem" die wesentliche Eigenthümlichkeit der beiden Systeme hervorheben, dass das eine von der Massendefinition zur Kraftdefinition, das andere von der Kraftdefinition zur Massendefinition fortschreitet. Aber es sind das keine Bezeichnungen für die allgemeinen Maasssysteme, sondern nur für „Gewichtssysteme". Ich würde in diesem Falle noch die Bezeichnungen „Massemaasssystem" und „Kraftmaasssystem" vorziehen, welche in dem ersten Worte den Ausgangsbegriff andeuten. Da ich aber, wie oben bemerkt, es nicht für rathsam erachte, die Bezeichnung absolutes Maasssystem wieder aufzugeben oder wenigstens zweifle, dass die überwiegende Mehrzahl der Physiker dareinwilligen werde, so verliert dann durch den Mangel des Gegensatzes die Benennung „Kraftgewichtssystem", beziehungsweise „Kraftmaasssystem" das Bezeichnende und hierdurch an Werth. Somit kann ich mich

mit Oberbeck's Vorschlag nicht befreunden und nur seinem Wunsche mich anschliessen, dass noch andere Vorschläge abgewartet werden, welche sich allgemeiner Zustimmung erfreuen, und die von den Lehrbüchern definitiv angenommen werden können.

Innsbruck, 22. Mai 1887.

XVII. *Ueber eine galvanische Batterie; von F. Friedrichs in Stützerbach.*

Die neue Batterie unterscheidet sich von den bis jetzt gebräuchlichen hauptsächlich dadurch, dass die zur Aufnahme von Flüssigkeiten und Electroden bestimmten Glasgefässe unten tubulirt sind und mittelst eines Röhrensystems unter sich und mit einer grossen, ebenfalls tubulirten Flasche in Verbindung stehen.



Letzteres Gefäss wird mit der erregenden Flüssigkeit (z. B. der bekannten Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat) gefüllt.

Durch Heben, resp. Senken der Flasche, kann die Flüssigkeit in die Elemente getrieben oder aus denselben zurück-

gezogen werden, so dass das Füllen und Entleeren der Elemente leicht und schnell vor sich geht.

Ebenfalls kann die Flüssigkeit durch den am anderen Ende befindlichen Hahn ausgelassen werden.

Da nach einiger Zeit die unteren Schichten der Flüssigkeit durch Zinksalz gesättigt werden, so empfiehlt es sich, einen Theil der Flüssigkeit durch den Hahn abzulassen und das Fehlende durch Heben der Flasche nachzufüllen.

Hierdurch wird ohne nennenswerthen Verlust die Batterie lange Zeit constant erhalten.

Auch hat die Batterie den nicht geringen Vortheil gegenüber den anderen Batterien, dass ein Verdunsten der Flüssigkeit, und somit ein Auskrystallisiren von Salzen in den Elementen während der Ruhe vermieden wird.

Sollen weniger Elemente gebraucht werden, als die Batterie enthält, so werden durch Einklemmen eines Quetschhahns die übrigen Gläser abgesperrt.

Ein Batterie mit 4 Elementen, wie umstehende Figur zeigt, genügt für die meisten galvanoplastischen Arbeiten, für die Electrolyse, zum Betrieb von starken Funkenziehern, sowie von 2—3 Glühlampen von je 4 Kerzen Lichtstärke.

Die Batterie kann von der Firma G r e i n e r und F r i e d r i c h s bezogen werden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXII.

I. *Ueber die Bestimmung von Reibungscoëfficienten tropfbarer Flüssigkeiten mittelst drehender Schwingungen; von Walter König.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—3.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Berechnung von Reibungscoëfficienten tropfbarer Flüssigkeiten aus der Amplitudenabnahme drehender Schwingungen grössere Werthe für diese Coëfficienten ergiebt, als die Untersuchung des Strömens durch Capillarröhren. Aus dem logarithmischen Decrement der Schwingungen einer mit Wasser gefüllten Hohlkugel fanden die Hrn. v. Helmholtz und v. Piotrowski[1]) die Reibungsconstante des Wassers im Verhältniss von 5 zu 4 grösser als Poiseuille mittelst Ausflussversuchen, und dieselbe Constante fand Hr. O. E. Meyer[2]) nach der Coulomb'schen Methode schwingender Scheiben im Verhältniss von 6 zu 5 grösser als Poiseuille.

Die Unterschiede sind also beträchtlich, und sie sind, wie ich selbst schon früher einmal festzustellen Gelegenheit hatte[3]), um so grösser, je grösser die Reibungsconstante selber ist.

Hr. O E. Meyer erklärt in der citirten Abhandlung diese Verschiedenheiten als begründet in den Annahmen, welche zur Gewinnung brauchbarer Formeln in die theoretische Entwicklung eingeführt würden; die dabei eintretenden Vernachlässigungen wären in dem Falle schwingender Scheiben derart, dass der Reibungscoëfficient zu gross, in dem Falle des Ausflusses durch Capillarröhren derart, dass er zu klein

1) H. v. Helmholtz u. G. v. Piotrowski, Wien. Ber. **40.** (2) p. 607. 1860.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113.** p. 55. 193. 383. 1861.

3) W. König, Wied. Ann. **25.** p. 618. 1885.

erhalten werden müsste; die wahren Werthe würden also zwischen den Resultaten dieser beiden Methoden liegen. Welche Methode der Wahrheit näher kommt, ist zur Zeit noch nicht entschieden. Eine dritte, im Princip von jenen beiden verschiedene Methode zur Messung der Reibung gibt es bis jetzt noch nicht. Wohl aber gestatten die vorhandenen Methoden, durch Variation der Versuchsbedingungen ein Urtheil über ihre Zuverlässigkeit zu gewinnen. Dies gilt besonders von den Schwingungsversuchen.

So hat Maxwell diese Methode für Gase durch Anbringung fester Scheiben, zwischen denen die beweglichen Scheiben schwingen, verbessert, und Hr. Th. S. Schmidt[1]) hat diese Verbesserung auf Flüssigkeiten zu übertragen versucht. Der von ihm bestimmte Werth der Reibungsconstante des Wassers liegt den aus Transpirationsversuchen gefundenen sehr viel näher, doch ist er immerhin noch um einige Procente grösser, und zudem enthält diese Methode in der Schwierigkeit der Einstellung und der genauen Messung des Scheibenabstandes eine neue Fehlerquelle gegenüber dem einfachen Coulomb'schen Experimente. Andererseits hat Hr. Grossmann[2]) den Versuch gemacht, die Meyer'sche Theorie zu vervollständigen, und eine Formel abgeleitet, die ihrem Wesen nach zu kleine Werthe für den Reibungscoëfficienten ergeben muss. Seine Zahlen für die Constante des Wassers verhalten sich zu den aus Strömungsversuchen gefundenen wie 10:11.

Angesichts dessen empfiehlt es sich, den einfachen Coulomb'schen Schwingungsversuch einmal mit einem anders geformten Rotationskörper anzustellen, für den eine strengere Durchführung der theoretischen Entwickelung möglich ist als für die Scheibenversuche. Als solcher bietet sich die Kugel dar.

Veranlasst durch die in einer früheren Abhandlung[3]) beschriebenen Versuche über die Dämpfung schwingender Kalkspathkugeln im magnetischen Felde habe ich auch bei den hier zu besprechenden Versuchen über die Reibung tropfbarer Flüs-

---

1) Schmidt, Wied. Ann. **16.** p. 633. 1882.
2) L. Grossmann, Inaug.-Diss. Breslau 1880.
3) W. König, Wied. Ann. **31.** p. 273. 1887.

sigkeiten speciell die Beziehung zwischen der Schwingungsdauer und dem logarithmischen Decremente der schwingenden Kugeln untersucht und die Darstellung dieser Beobachtungen durch die theoretisch gefundenen Formeln zum Prüfstein der Theorie gemacht. Die Resultate, die sich dabei für die numerischen Werthe der Reibungsconstanten ergaben, haben mich dann weiter dazu geführt, diese Untersuchungsmethode auch auf die Scheibenversuche auszudehnen.

Die Theorie der Dämpfung schwingender Kugeln.

Es bedeutet im Folgenden:

η den Reibungscoëfficienten des Mittels,

μ die Dichtigkeit desselben,

R den Radius der schwingenden Kugel,

ϱ ihre Dichtigkeit,

λ das logarithmische Decrement,

T die Schwingungsdauer der Kugel in der Flüssigkeit,

T_0 die vom Einfluss der Reibung befreite Schwingungsdauer der Kugel,

K das Trägheitsmoment des schwingenden Systems, welches für den Fall, dass das System nur aus der in der Flüssigkeit schwingenden Kugel besteht, übergeht in den Ausdruck:

$$\tfrac{8}{15}\pi\varrho R^5.$$

Ich führe ferner zur Abkürzung die Ausdrücke ein:

$$m = \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{2\eta}{\pi\mu}T_0} \quad \text{und:} \quad B = \frac{2\pi R^4\sqrt{\eta\mu}}{3K};$$

letzterer geht für den genannten Specialfall über in:

$$B = \frac{5}{4\varrho R}\sqrt{\eta\mu}.$$

Für das logarithmische Decrement einer in einer reibenden Flüssigkeit schwingenden Kugel hat Kirchhoff in seiner Mechanik[1]) als erste Annäherung den Ausdruck abgeleitet:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T_0}.$$

Eine andere, auch die Glieder von der zweiten Ordnung der Kleinheit berücksichtigende Formel war bereits früher von

1) Kirchhoff, Mechanik, 2. Aufl. 26. Vorlesung. p. 381. 1877.

Lampe[1]) auf einem complicirteren Wege — mittelst Integration durch Kugelfunctionen — gefunden worden; sie lautet:

$$\lambda = \frac{5}{4\varrho R}\sqrt{2\pi\eta\mu T_0} + \frac{5\eta}{\varrho R^2}\left\{1 - \frac{5\mu}{8\varrho}\right\} T_0,$$

oder in unserer Abkürzung:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T_0}(1 + 4m) - 2B^2 T_0.$$

Neuerdings hat Klemenčič[2]) nachgewiesen, dass sich die Lampe'sche Formel auch direct aus den Kirchhoff'schen Betrachtungen einfach durch Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung gewinnen lässt. Zugleich hat Klemenčič eine von Boltzmann angeregte Entwicklung durchgeführt, welche für gewisse Versuchsbedingungen — nämlich dann, wenn m nicht als klein gegen 1 zu betrachten ist — eine grössere Annäherung ergibt, und für das Decrement die Formel abgeleitet:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T_0}(p + q).$$

in der zu setzen ist:

$$p = \frac{1 + 2m + 2m^3 + 12m^5}{1 + 4m^4},$$

$$q = \frac{2m + 2m^2 - 2m^3 + 12m^5}{1 + 4m^4}.$$

In jüngster Zeit ist von Lampel[3]) gelegentlich einer experimentellen Prüfung dieser Formeln noch eine weitere Entwicklung Boltzmann's mitgetheilt worden, die den Zweck hat, statt der Schwingungsdauer T_0 die beobachtete Schwingungsdauer T in die Formel einzuführen. Es müssen dann auch die Glieder von der zweiten Ordnung der Kleinheit berücksichtigt werden. So erhält die Formel die Gestalt:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T}(p + q) + B^2 T\Big\{- p^2 + q^2 - 6p + \frac{2}{2m^2 + 2m + 1}\left[p^2 - q^2 + p + m(p^2 + 2pq - q^2 + p + q)\right]\Big\}.$$

Allein diese Entwicklung ist nicht vollständig. Es ist nämlich T_0 nur da, wo es explicite vorkommt, durch T er-

1) Lampe, Programm des städt. Gymn. zu Danzig 1866.
2) Klemenčič, Wien. Ber. **84.** (2) p. 146. 1882; Beibl. **6.** p. 66. 1882.
3) Lampel, Wien. Ber. **93.** II. Abtheil. p. 291. 1886.

setzt; T_0 ist aber ausserdem in p und q enthalten, und wenn man es hier durch T ersetzt, so entstehen aus dem ersten Gliede der obigen Formel neue Glieder von der zweiten Ordnung der Kleinheit, die zu dem Correctionsgliede hinzugefügt werden müssen, um die vollständige Formel zu erhalten. Ich führe die Rechnung durch, indem ich zur besseren Unterscheidung die bisher gebrauchten, T_0 enthaltenden Grössen mit m_0, p_0 und q_0, die gesuchten mit Hülfe der beobachteten Schwingungsdauer T zu berechnenden Grössen mit m, p und q bezeichne.

Es besteht zwischen T und T_0 die Beziehung:

$$T = \frac{T_0}{1 + B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)},$$

also:

$$\sqrt{T_0} = \sqrt{T}\left(1 + \tfrac{1}{2}\,B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)\right).$$

$$m_0 = \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{2\eta}{\pi\mu}}\sqrt{T}\left(1 + \tfrac{1}{2}B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)\right)$$

$$= m\left(1 + \tfrac{1}{2}B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)\right),$$

$$p_0 + q_0 = \frac{1 + 4m + 2m^2 + 24m^5 + (4m + 4m^2 + 120m^5)\,\tfrac{1}{2}B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)}{1 + 4m^4 + 16m^4\,\tfrac{1}{2}B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)}$$

$$= (p + q)\left\{1 + \frac{m + m^2 + 30m^5}{1 + 4m + 2m^2 + 24m^5}\,2B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)\right\}$$

$$\left\{1 + \frac{4m^4}{1 + 4m^4}\,2B\sqrt{\frac{2\,T_0}{\pi}}\,(q_0 - p_0)\right\}^{-1}.$$

Dieser Ausdruck ist in das erste Glied der Boltzmann'schen Formel einzusetzen. Man erhält Glieder mit dem Factor B^2, welche zu dem mit dem gleichen Factor behafteten Correctionsgliede der genannten Formel hinzuzufügen sind. Beschränkt man sich auf diese Glieder der zweiten Ordnung, so kann in allen mit B^2 multiplicirten Theilen T_0, p_0 und q_0 durch T, p und q ersetzt werden.

Bei Versuchen über die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten ist η klein gegen μ, daher m in der Regel kleiner als 1. In diesem Falle lässt sich das sehr unbequem zu berechnende

Correctionsglied auf eine bedeutend einfachere Form bringen, indem man sich auf die Glieder beschränkt, welche m höchstens in der zweiten Potenz enthalten. Diese Annäherung hat sich in der Praxis — bei der Durchrechnung der später zu beschreibenden Versuche — stets als ausreichend erwiesen. Dann ist:

$$p_0 + q_0 = p + q - 4m(1+m)B\sqrt{\frac{T}{2\pi}} \qquad \text{und:}$$

$$-p^2 + q^2 - 6p + \frac{2}{2m^2 + 2m + 1}\Big[p^2 - q^2 + p + m(p^2 + 2pq - q^2 + p + q)\Big],$$

reducirt sich auf: $\quad -(3 + 8m); \quad$ also ist:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T}(p+q) - 3B^2T(1 + 4m + \tfrac{4}{3}m^2)$$

$$= B\sqrt{2\pi T}\,\frac{1 + 4m + 2m^2 + 24m^5}{1 + 4m^4} - 3B^2T(1 + 4m + \tfrac{4}{3}m^2).$$

Eine entsprechende Umformung lässt sich mit der Lampe'schen Formel vornehmen. Da bei ihrer Ableitung Glieder von der Ordnung B^2m vernachlässigt werden, so genügt es, die Beziehung zwischen T und T_0 in der Form einzuführen:

$$T = \frac{T_0}{1 - B\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}},$$

dann erhält man:

$$\lambda = B\sqrt{2\pi T}(1 + 4m) - 3B^2T.$$

Die Lampe'sche Formel ist also einfach eine Abkürzung der Boltzmann'schen für den Fall, dass m klein genug ist, um Glieder von der Ordnung Bm^2, resp. B^2m vernachlässigen zu können.

Eine experimentelle Prüfung dieser Formeln ist bisher nur für Luft als reibendes Mittel ausgeführt worden. Einige Beobachtungen darüber hat Klemenčič in einer früheren Arbeit[1]) mitgetheilt, eine genauere Untersuchung ist in der bereits erwähnten Arbeit von Lampel enthalten. Beide haben speciell die Beziehung zwischen dem logarithmischen Decrement und der Dichte der Luft untersucht, und Hr. Lampel hat

1) Klemenčič, Carls Rep. **17**. p. 144. 1881.

dabei gefunden, dass die Boltzmann'sche Formel die Beobachtungen besser darstellt, als die abgekürzte Lampe'sche. Bei der Anwendung auf tropfbare Flüssigkeiten kommt die Beziehung zwischen Decrement und Dichte nicht in Betracht; dagegen lassen sich die Formeln in anderer Hinsicht einer Prüfung unterwerfen, und zwar auf doppeltem Wege; man kann erstens verschiedenartige Kugeln verwenden und zweitens ein und dieselbe Kugel mit verschiedenen Schwingungsdauern schwingen lassen. Zur Aenderung der Schwingungsdauer giebt es wiederum zwei Mittel; man kann eine Bifilaraufhängung mit veränderlichem Fadenabstand benutzen, wie es Klemenčič in den erwähnten Versuchen that, oder man kann an dem schwingenden System einen Magnet anbringen und denselben astasiren, wie es Lampel gemacht hat, und wie es von Warburg[1]) u. a. bei Versuchen über die innere Reibung fester Körper ausgeführt worden ist. Im Interesse der Vollständigkeit der Untersuchung habe ich geglaubt, von beiden Methoden Gebrauch machen zu müssen.

Beschreibung des Apparates.

Um die Schwingungsdauer der bifilar aufgehängten Kugel ändern zu können, ohne die Kugel berühren oder gar abnehmen zu müssen, — was wegen der elastischen Nachwirkung der Drähte zu beträchtlichen Störungen hätte Anlass geben können — habe ich mich einer Aufhängevorrichtung bedient, bei der nur der obere Fadenabstand veränderlich war.

Fig. 1 zeigt dieselbe von vorn, Fig. 2 von oben. Sie bestand aus einem besonders stark gearbeiteten Torsionskopfe, der auf einem weiten, starkwandigen Glasrohre befestigt war. In der Mitte der oberen Platte dieses Torsionskopfes befand sich ein Schlitz, über dem zwei Schlitten durch Mikrometerschrauben bewegbar waren. An diesen wurden die Enden des Aufhängedrahtes befestigt. Um dieselben jedoch bis nahe zur Berührung nähern zu können, wurde nicht die übliche Art der Befestigung durch eine Klemmvorrichtung angewandt, sondern jeder Schlitten trug an seinem über dem Schlitz lau-

1) Warburg, Pogg. Ann. **139.** p. 89. 1870.

fenden Ende eine aufrecht stehende Metallbacke, über deren oberen, abgerundeten Rand der Draht gelegt wurde, um dahinter dann einfach über einen auf dem Schlitten sitzenden Haken geschlungen zu werden. Die genaue Mitte der Backen war durch eine Einkerbung markirt, in die der Draht hineingelegt wurde. Um zu verhüten, dass die Drähte an den Wänden der Backen streiften, wenn der obere Fadenabstand geringer war als der untere, waren die beiden Backen unter denjenigen Punkten, von denen die Drähte herabhingen, zweckentsprechend ausgehöhlt. Die Trommeln der Mikrometerschrauben gestatteten eine directe Ablesung der Schlittenverschiebung auf Hundertelmillimeter. Der Apparat war von Hrn. Mechaniker C. Reichel in Berlin angefertigt worden.

An das untere Ende des Glasrohres, dessen oberes Ende den Torsionskopf trug, war mittelst eines Korkstopfens ein dünneres Glasrohr angesetzt, das seinerseits an seinem unteren Ende, ebenfalls mittelst Korkfassung, eine runde, in der Mitte durchbohrte Glasplatte trug. Diese legte sich als Deckel mit Fettdichtung auf den mit Colophoniumkitt ausgegossenen, möglichst geebneten Rand eines dünnwandigen, 10 cm weiten Becherglases.

In dem letzteren hing dann die Kugel, durch die beschriebenen Vorrichtungen nach Möglichkeit vor Luftströmungen geschützt. Das Glasrohr des Torsionskopfes war durch Holzklammern mit Korkfassungen möglichst fest mit einem hölzernen Rahmen verbunden, der von einer an der Wand des Beobachtungsraumes befestigten Console getragen wurde.

Drei verschiedene Kugeln wurden bei den Versuchen benutzt. Die kleinste, aus Quarz, stammte aus der Achatschleiferei von Hermann Stern in Oberstein; die mittlere, ebenfalls aus Quarz, fand sich im Heidelberger Institute vor; die grösste, aus Glas, war von der Firma Dr. Steeg und Reuter in Homburg bezogen. Diese Kugeln wurden in Luft und in Wasser gewogen und daraus ihr specifisches Gewicht, ihr Radius und ihr Trägheitsmoment berechnet. Eine Untersuchung ihrer Form mit Hülfe eines Tasters ergab nur geringe Abweichungen von der Kugelgestalt. Ich stelle in der folgenden Tabelle die auf diese Kugeln bezüglichen Zahlen zusammen.

Tabelle I.
Dimensionen der angewandten Kugeln.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Absolutes Gewicht	82,6285 g	123,6490 g	238,056 g
Specifisches „ ϱ	2,6489	2,6491	2,4813
Radius R	1,9528 cm	2,2335 cm	2,8399 cm
Volumen	31,1934 ccm	46,6748 ccm	95,9392 ccm
Trägheitsmoment	126,039 qcm g	246,744 qcm g	767,970 qcm g

Zur Aufhängung der Kugeln dienten dünne Messingstäbchen, deren eines Ende zu einem Haken gebogen war, während das andere eine kleine, dünne, der Rundung der Kugeln angepasste Messingscheibe trug.

Mit diesen wurden die Stäbchen mittelst Siegellacks auf die Kugeln aufgekittet. Sowohl das Trägheitsmoment dieser Stäbchen wie die Reibung an ihnen waren gering genug, um gegenüber dem Trägheitsmoment und dem Decrement der Kugel selbst vernachlässigt werden zu können. Die Aufhängung selbst wurde in der in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Weise bewerkstelligt. Ein Stück eines Silberdrahtes von 0,09 mm Dicke, dessen Länge passend gewählt war, wurde frei aufgehängt und einige Tage unter geeigneter Belastung sich selbst überlassen. Dann wurden die Enden in der beschriebenen Art an dem Torsionskopfe befestigt unter möglichster Vermeidung einer erneuten Drillung des Drahtes, und in die so gebildete, frei herabhängende Drahtschlinge die Kugeln mit dem Haken ihres Mesingsstäbchens einfach eingehängt. Um jede Vermehrung der Dämpfung nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde von der Anbringung eines Spiegels Abstand genommen, und die Schwingungen der Kugeln, wie früher bei den Kalkspathkugeln mit Hülfe eines auf die Oberfläche der Kugel eingestellten Mikroskopes mit Ocularmikrometer beobachtet. Das Becherglas, welches die Kugel umgab, war so dünnwandig genommen, dass es beim Hindurchsehen durch dasselbe die Deutlichkeit des Bildes im Mikroskop nicht merklich beeinträchtigte, wenn die Kugel in der Luft hing.

Für die Beobachtung der Schwingungen in Wasser wurde der Einfluss der Krümmung des Gefässes dadurch beseitigt,

dass an das Becherglas von aussen eine ebene Glasplatte mittelst Siegellacks angekittet und der entstandene Hohlraum zwischen dieser Platte und der Wand des Becherglases mit Wasser ausgefüllt wurde.

Die Schwingungsdauern wurden theils mit einem Chronometer, theils mit einem electrischen Registrirapparate gemessen. Die Anregung zu den Schwingungen wurde durch zweckmässiges Drehen des Torsionskopfes bewirkt.

Die Versuche dieser Art entsprechen dem auf p. 195 erwähnten Specialfalle, dass das Trägheitsmoment des Systems nur aus dem der Kugel besteht. Da sich bei dem geringen Werthe dieses Trägheitsmomentes die Schwingungen in Wasser sehr schnell beruhigten, so wurden andere Versuche in der Art angestellt, dass das Trägheitsmoment der Kugeln vermehrt wurde um dasjenige einer ausserhalb der Flüssigkeit schwingenden Bleikugel. Das Gewicht derselben betrug 1166 g. Ihr Trägheitsmoment konnte aber leider nicht berechnet, sondern musste empirisch bestimmt werden, weil diese Kugel nicht ganz aus Blei bestand, sondern um einen Messingbolzen herumgegossen war. Dieser diente dazu, um auf der einen Seite die Schraube der Aufhängevorrichtung, auf der anderen Seite diejenige eines Messingstäbchens aufzunehmen, an das die Glas- oder Quarzkugeln wieder in der beschriebenen Weise angekittet werden konnten. Ausserdem ging durch die Bleikugel in horizontaler Richtung eine röhrenförmige Höhlung, welche nach Belieben durch einen Blei- oder einen magnetisirten Stahlcylinder ausgefüllt werden konnte. Um das Trägheitsmoment empirisch zu bestimmen, wurde diese Kugel mit dem Stahlmagnet unifilar an einem Stahldrahte aufgehängt und die Schwingungsdauer nach dem Gauss'schen Verfahren einmal für die Kugel allein, dann nach Anfügung der Glaskugel Nr. 3 bestimmt. Dabei ergaben sich aber sehr schwankende Resultate, offenbar weil das Moment des kleinen Stahlmagnets nicht so gross war, dass sich nicht daneben die durch Temperaturänderungen bedingten Schwankungen der Torsionskraft des Aufhängedrahtes empfindlich bemerkbar gemacht hätten. Die Versuche wurden daher wiederholt, nachdem durch einen passend angebrachten grossen Magnetstab die Richtkraft des kleinen

Magnets der Kugel beträchtlich vermehrt worden war. Zugleich wurde auch das anzufügende Trägheitsmoment vergrössert, indem auf die Glaskugel noch ein Messingring gelegt wurde, dessen Trägheitsmoment 489,853 g qcm betrug. Nun wurden folgende Werthe für die Schwingungsdauer erhalten:

1) für die Bleikugel allein: $T_0 = 14{,}6720''$,
2) bei Belastung mit Ring und Kugel: $T_1 = 16{,}6906$,
3) für die Bleikugel allein: $T_0 = 14{,}6754$,
4) bei Belastung mit Ring und Kugel: $T_1 = 16{,}6925$.

Nimmt man das Mittel aus 1 und 3 und combinirt es mit 2, so erhält man für das gesuchte Trägheitsmoment der Bleikugel den Werth: 4281,33 g qcm; nimmt man das Mittel aus 2 und 4 und combinirt es mit 3, so erhält man: 4283,43. Der Mittelwerth dieser beiden Zahlen:

$$M = 4282{,}38 \text{ g qcm},$$

wurde als das wahre Trägheitsmoment der Kugel angenommen. Die Differenz der Trägheitsmomente des Blei- und des Stahlcylinders berechnete sich aus ihren Dimensionen und ihrem Gewichte zu 29,2 g qcm, sodass das Trägheitsmoment der Bleikugel mit Bleifüllung 4311,6 g qcm sein würde.

Bei den Versuchen mit der Bleikugel wurden die Schwingungen nicht mit dem Mikroskop abgelesen, sondern in der üblichen Weise mit Spiegel und Scala, weil der Einfluss des nur 1 cm im Durchmesser haltenden Spiegelchens bei dem grossen Trägheitsmomente des ganzen Systems als verschwindend angesehen werden konnte.

Schwingungen in der Luft.

Um den genauen Werth des von der Reibung einer Flüssigkeit herrührenden logarithmischen Decrements zu erhalten, muss man von dem beobachteten Decremente denjenigen Theil in Abzug zu bringen, der von den inneren Reibungswiderständen des Aufhängedrahtes und der Luftreibung an den ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen Theilen des schwingenden Systems herrührt.

Man hat die Correction meistens in der Art bewerk-

stelligt, dass man von dem in der Flüssigkeit beobachteten Decremente, das bei der Schwingung in Luft gefundene abzieht. Dies Verfahren ist offenbar nicht ganz streng; denn erstens vernachlässigt man dabei die Luftreibung an demjenigen Theile des schwingenden Systems, der nachher im Wasser schwingt, und zweitens berücksichtigt man nicht, dass das Decrement von der Schwingungsdauer abhängig, und dass die Schwingungsdauer bei den beiden Versuchen nicht dieselbe ist. Um diese Correction genauer bewerkstelligen zu können, habe ich bei jeder Kugel, bevor ich die Schwingungen in Wasser untersuchte, die Beziehung zwischen dem Decrement und der Schwingungsdauer in Luft ermittelt; auch wurden diese Bestimmungen nach den Versuchen in Wasser zum Theil wiederholt, um zu controliren, ob sich das Decrement der inneren Reibung des Drahtes während dieser Versuche auch nicht geändert hatte. Dieser Theil des Decrementes ist bekanntlich besonders empfindlich sowohl gegen Temperaturveränderungen als auch gegen irgend welche Störungen der Aufhängung. Doch ergaben die Versuche für dieselbe Kugel und die gleiche Temperatur im Verlaufe mehrerer Wochen trotz des vielfachen Wechsels der Belastung und der Schwingungsdauer stets nahezu dieselben Werthe des Decrementes, wenigstens innerhalb des Grades von Genauigkeit, der für die Zwecke der vorliegenden Untersuchungen in Betracht kam.

Das beobachtete Decrement bei den Schwingungen in Luft enthält neben dem von der inneren Reibung des Drahtes herrührenden Antheil einen zweiten von der Reibung der Kugel in der umgebenden Luft bedingten. Nachdem die Lampel'schen Versuche die Gültigkeit der Boltzmann'schen Formel für die Luftreibung dargethan haben, liess sich dieser Theil des Decrements nach der genannten Formel berechnen. Ich bezeichne denselben mit δ, das beobachtete Decrement mit λ; dann stellt die Differenz $\lambda - \delta$, welche ich mit Δ bezeichnen will, denjenigen Theil des Decrementes dar, der von der inneren Reibung des Drahtes, sowie von der Luftreibung an den Drähten und den Aufhängehaken herrührt.

Bei der Berechnung von δ kann das Correctionsglied der Boltzmann'schen Formel wegen des geringen Unterschiedes

zwischen T und T_0 vernachlässigt werden. Ich gebe in Tab. II eine Zusammenstellung der so durch Beobachtung, resp. Berechnung gefundenen Zahlen für die drei Kugeln.

Tabelle II.

Werthe der Schwingungsdauern und Decremente bei Schwingungen in Luft.

d	t	T	λ	δ	Δ
		Kugel Nr. 1.			
mm		sec			
0,4	17,1°	11,991	0,01077	0,00216	0,00861
0,8	17,4	11,137	942	204	738
1,8	17,0	9,591	713	182	531
2,8	17,2	8,569	560	167	393
3,8	16,5	7,792	469	155	314
4,4	17,2	7,203	415	146	269
6,8	16,9	6,346	337	133	204
8,8	16,5	5,737	288	123	165
		Kugel Nr. 2.			
0,4	16,5	16,012	0,01078	0,00222	0,00856
0,8	16,5	14,442	866	204	662
1,8	17,0	11,921	633	176	457
2,8	16,5	10,382	469	158	311
3,8	15,8	9,318	882	145	237
4,8	15,9	8,524	332	136	196
6,8	16,3	7,407	274	123	151
8,8	16,5	6,640	229	113	116
		Kugel Nr. 3.			
0,4	16	24,135	0,00908	0,00224	0,00684
0,8	—	20,184	659	194	465
1,8	—	15,257	410	157	253
2,8	—	12,759	300	137	163
3,8	—	11,190	242	124	118
4,8	—	10,086	214	114	100
6,8	—	8,603	161	103	58
8,8	—	7,630	138	94	44

In der 1. Columne ist unter d der obere Fadenabstand angegeben; der untere betrug bei der Kugel Nr. 1: 1,14 mm; bei Nr. 2: 1,16 mm; bei Nr. 3: 1,55 mm. Die Länge der Fäden betrug ca. 73 cm. Die 2. Columne gibt die Temperatur t, wie sie während der Beobachtungen in dem die Kugel umgebenden, abgeschlossenen Raume gemessen wurde. Bei den Beobach-

tungen an der grössten Kugel sind die Werthe von λ gemäss den Unterschieden, welche für verschiedene Temperaturen gefunden wurden, durch Interpolation auf die Mitteltemperatur von 16° corrigirt worden. Bei den anderen Sätzen wurde diese Correction nicht angewandt, weil die Temperaturschwankungen geringer waren.

Die Anordnung der Versuche war die beschriebene, dem auf p. 195 erwähnten Specialfalle entsprechende.

In Fig. III ist sowohl die Beziehung zwischen λ und T wie diejenige zwischen Δ und T graphisch dargestellt. Die Schwingungsdauern sind als Abscissen, die Werthe der Decremente als Ordinaten genommen. Man sieht, dass sämmtliche Curven ihre Concavität der Ordinatenaxe zukehren. Da von dem Betrage von Δ nur noch ein sehr geringer Theil von der Luftreibung herrühren kann, der grösste Theil vielmehr auf Rechnung der inneren Widerstände der Drähte zu setzen ist, so geben die Curven für Δ eine angenäherte Vorstellung von der Beziehung, welche zwischen diesem Decrement und der Schwingungsdauer besteht. Diese Beziehung ist nicht linear, wie man es nach den älteren Theorien über die innere Reibung fester Körper zunächst annehmen könnte[1]; sie spricht vielmehr zu Gunsten der Boltzmann'schen Theorie[2], nach welcher das logarithmische Decrement der inneren Reibung eines Drahtes dem Quadrat der Schwingungsdauer proportional sein müsste, für den Fall, dass ausser der Torsionskraft noch eine andere richtende Kraft auf das System wirke. Die Curven haben ungefähr das Aussehen von Parabelbogen. Das Gleiche gilt von den Curven, welche in der Fig. I meiner letzten Arbeit für eine Bifilaraufhängung von Coconfäden mitgetheilt wurden, speciell von den auf die grösste Kalkspathkugel bezüglichen Curven. (Für die kleineren Kugeln ist der Verlauf nahezu geradlinig.) Dieselben Curven erhält man auch, wenn man die von Klemenčič in Tab. VI seiner Arbeit[3] für eine Bifilaraufhängung aus Stahldrähten mitgetheilten Beobachtungen

1) Vgl. Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphys. 4. Aufl. **1.** p. 259. 1882.
2) Boltzmann, Pogg. Ann. Ergbd. **7.** p. 653. 1876.
3) Klemenčič, Carl's Rep. **17.** p. 144. 1881.

graphisch darstellt. Ein Versuch, die in der obigen Tabelle gegebenen Zahlen durch die Formel:

$$\Delta = \text{const. } T^2$$

wiederzugeben, führte aber nicht zum Ziele. Es sind zu dem Gliede const. T^2 offenbar noch Glieder hinzuzufügen, welche andere Potenzen von T enthalten. Dieselben können vielleicht auf Rechnung des noch unberücksichtigt gebliebenen Theiles der Luftreibung gesetzt werden. Aber man könnte auch einwenden, dass die gefundenen Decremente Δ die Decremente der Torsionsschwingungen der Drähte nicht rein darstellen, weil die Drähte bei der bifilaren Aufhängung ausser den Torsionen auch noch Verbiegungen erleiden. Um über den Einfluss dieses Unterschiedes der Bewegungsform einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich eine magnetische Eisenkugel an einem 73 cm langen Stück desselben Silberdrahtes unifilar aufgehängt und ihre Decremente und Schwingungsdauern bei verschiedenen Graden der Astasirung bestimmt. Die Dimensionen dieser Kugel wurden in der gleichen Weise bestimmt, wie die der Glas- und Quarzkugel. Ihr Radius berechnete sich zu 1,6025 cm, ihr Trägheitsmoment zu 121,971 g qcm. Daraus wurde die Luftcorrection δ berechnet, wie oben. Doch sind diese Zahlenangaben sämmtlich weniger genau, als bei den anderen Kugeln, weil die Eisenkugel einfach in der rohen Form, in der sie käuflich zu haben sind, verwendet wurde.

Die mit ihr erhaltenen Resultate sind in Tab. III. zusammengestellt.

Tabelle III.

Werthe der Schwingungsdauern und Decremente einer unifilar aufgehängten Eisenkugel in Luft.

	T	λ	δ	Δ
Schwächung des Magnetismus	16,481	0,01057	0,00148	0,00909
Ohne Astasirung	12,150	532	114	418
Verstärkung des Magnets	10,045	388	98	290
„	8,066	254	82	172

Um die für die verschiedenen Kugeln erhaltenen Werthe der Δ mit einander vergleichbar zu machen, habe ich für alle

vier Kugeln diejenigen Δ berechnet, welche einer und derselben Schwingungsdauer entsprechen würden. Diese Werthe sind in der ersten Columne der Tab. IV (auf der folgenden Seite) für die darüber stehenden Schwingungsdauern angegeben. Dieselben Werthe habe ich ferner multiplicirt mit dem Trägheitsmoment K der betreffenden Kugel und bei den bifilar aufgehängten Kugeln dividirt durch zwei. Die so berechneten Ausdrücke sind in der zweiten Spalte der Tab. IV enthalten.

Tabelle IV.

Vergleichung der Werthe von $\Delta \times K$ für einen Draht bei gleicher Schwingungsdauer.

	Δ	$\Delta \times K$		Δ	$\Delta \times K$
	$T = 16{,}012$ sec			$T = 11{,}991$ sec	
Kleinste Kugel	—	—	Kleinste Kugel	0,00861	0,543
Mittlere "	0,00856	1,056	Mittlere "	463	0,571
Grösste "	285	1,094	Grösste "	141	0,541
Eisenkugel	856	1,037	Eisenkugel	408	0,511
	$T = 9{,}591$ sec			$T = 8{,}569$ sec	
Kleinste Kugel	0,00531	0,335	Kleinste Kugel	0,00393	0,248
Mittlere "	256	0,316	Mittlere "	198	0,244
Grösste "	86	0,330	Grösste "	58	0,223
Eisenkugel	263	0,330	Eisenkugel	202	0,253

	Δ	$\Delta \times K$
	$T = 7{,}792$ sec	
Kleinste Kugel	0,00314	0,188
Mittlere "	166	0,205
Grösste "	46	0,177
Eisenkugel	—	—

Diese Zahlen, welche das dem Trägheitsmoment 1 entsprechende Decrement der Torsionsschwingungen eines Silberdrahtes von 0,09 mm Dicke und 73 cm Länge angeben sollen, sind in der That bei den verschiedenen Kugeln für gleiche Schwingungsdauer annähernd gleich; die Unterschiede sind so unregelmässig,

dass auf irgend einen Einfluss einer der veränderlichen Umstände in diesen Versuchen kein sicherer Schluss gezogen werden könnte. Die Zahlen würden also erstens das von Streintz[1]) gefundene Gesetz bestätigen, dass das logarithmische Decrement der Torsionsschwingungen von Drähten, unabhängig von der Spannung der Drähte ist, sie würden aber zweitens auch beweisen, dass das bei einer Bifilaraufhängung beobachtete, von der Luftreibung befreite logarithmische Decrement in der Hauptsache gleich der Summe der logarithmischen Decremente der Torsionsschwingungen der beiden einzelnen Drähte ist.

In Unkenntniss der genauen Beziehung, welche zwischen Δ und T besteht, könnte man sich damit behelfen, Δ in Form einer Reihe nach Potenzen von T, resp. $\sqrt{T}$ zu entwickeln, deren Coëfficienten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden könnten, und unter deren Gliedern das T^2 enthaltende am meisten Einfluss besitzen würde. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit genügt jedoch eine lineare Interpolation zur Berechnung der Δ für andere als in der Tab. II enthaltene Schwingungsdauern. Nur bei grossen Werthen von T, welche statt einer Interpolation eine Extrapolation erfordern, hinterlässt dieses Verfahren eine grössere Ungenauigkeit.

In solcher Weise sind die in Tab. V des nächsten Abschnittes enthaltenen Werthe von Δ aus den in Tab. II gegebenen Beobachtungen berechnet worden.

Schwingungen in Wasser.

Dieselben Messungen wie in Luft wurden mit den drei Kugeln in Wasser angestellt, indem das Becherglas bis zu passender Höhe — d. h. bis ca. 2 cm über dem höchsten Punkte der Kugel — mit ausgekochtem Wasser gefüllt wurde. Die Temperatur des Wassers wurde vor und nach einer jeden Messung abgelesen. Die gefundenen Decremente wurden dann für jede Kugel auf eine gemeinsame Temperatur corrigirt, entweder mit Hülfe derjenigen Unterschiede der Decremente,

---

1) Streintz, Wien. Ber. (2) 69. p. 337. 1874; Pogg. Ann. 153. p. 387. 1874.

welche direct für verschiedene Temperaturen beobachtet wurden, oder unter Benutzung der von Poiseuille gemachten Angaben über die Abhängigkeit der Reibungscoëfficienten von der Temperatur. Eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen λ und T für Wasser ergibt, wie bei den Schwingungen in Luft, sehr regelmässige Curven, die jedoch ihre Concavität der Abscissenaxe zukehren —, ein Beweis dafür, dass bei der für diese Beziehung gültigen Reihenentwicklung die Hauptrolle dem mit $\sqrt{T}$ behafteten Gliede zufällt.

Die Boltzmann'sche Formel ist leider nicht recht geeignet, um — durch Umkehrung der Reihe — den Reibungscoëfficienten in seiner Abhängigkeit vom Decremente darzustellen. Auch eine Entwicklung des Ausdrucks für λ nach Potenzen von $\sqrt{T}$ und eine Berechnung der Coëfficienten nach der Methode der kleinsten Quadrate ist wegen der Zahl der Coëfficienten nicht gut angängig. Ich habe daher zur Prüfung der Boltzmann'schen Formel denselben Weg wie Lampel eingeschlagen und die Decremente nach der Boltzmann'schen Formel für bestimmte Annahmen über den Betrag von η berechnet. Aus einigen Proben dieser Art wurde derjenige Wert von η, welcher die Beobachtungen am besten darstellen würde, angenähert ermittelt. Diese Werthe von η, sammt den Resultaten der damit durchgeführten Berechnung der λ sind zugleich mit den Beobachtungen in Tab. V (a. f. S.) enthalten.

Bei der Anwendung der Boltzmann'schen Formel ist zu berücksichtigen, dass dieselbe eigentlich für solche Fälle abgeleitet ist, in denen m sehr viel grösser ist, als B. Das ist hier nicht ganz zutreffend, da B/m nur zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ schwankt. Die Formel ist also als nicht ganz vollständig zu betrachten, indem die Glieder, welche die dritten und höheren Potenzen von B enthalten, auch noch mit berücksichtigt werden müssten. Allein nach der Uebereinstimmung, welche Tab. V zwischen Beobachtung und Berechnung erweist, scheint der Einfluss dieser letzteren Glieder kein sehr erheblicher mehr zu sein. Die Lampe'sche Formel dagegen stellt die Beobachtungen, namentlich für die ersten beiden Kugeln, wesentlich schlechter dar.

Tabelle V.

Werthe der Schwingungsdauern und der Decremente bei Schwingungen im Wasser.

Kugel Nr. 1.

d	t	T	λ	λ corr. für $t = 17^0$	Δ	$\lambda - \Delta$	Berechnung nach Boltzmann für $\eta = 0{,}01115$	Diff.
mm		sec						
0,4	18,1°	13,55	0,2841	0,2881	0,0109	0,2772	0,2783	−0,0011
0,8	17,9	12,85	0,2757	0,2791	98	0,2693	0,2698	− 5
1,8	17,7	11,38	0,2571	0,2594	77	0,2517	0,2519	− 2
2,8	17,3	10,36	0,2438	0,2452	63	0,2389	0,2389	0
3,8	17,2	9,60	0,2323	0,2330	53	0,2277	0,2290	− 13
4,8	17,0	8,96	0,2244	0,2244	44	0,2200	0,2203	− 3
6,8	16,6	8,00	0,2102	0,2095	34	0,2061	0,2067	− 6
8,8	16,3	7,21	0,1998	0,1986	26	0,1960	0,1952	+ 8

Kugel Nr. 2.

d	t	T	λ	λ corrig. für $t = 16{,}6^0$	Δ	$\lambda - \Delta$	Berechnung nach Boltzmann für $\eta = 0{,}01120$	Diff.
mm		sec						
0,4	16,6°	18,17	0,2931	0,2931	0,0114	0,2817	0,2826	−0,0009
0,8	16,8	16,82	0,2807	0,2819	96	0,2723	0,2706	+ 17
1,8	15,7	14,50	0,2624	0,2576	66	0,2510	0,2489	+ 21
2,8	16,5	12,89	0,2393	0,2387	52	0,2335	0,2329	+ 6
3,8	16,4	11,73	0,2262	0,2252	42	0,2210	0,2210	0
4,8	15,8	10,83	0,2179	0,2143	35	0,2108	0,2112	− 4
6,8	16,4	9,53	0,2001	0,1992	26	0,1966	0,1968	− 2
8,8	16,6	8,59	0,1874	0,1874	20	0,1854	0,1858	− 4

Kugel Nr. 3.

d	t	T	λ	λ corr. für $t = 15^0$	Δ	$\lambda - \Delta$	Berechg. n. Boltzmann für η . 0,01170	Diff.	Berechng. n. Lampe für η . 0,01140	Diff.
mm		sec								
0,4	15,0°	28,84	0,3150	0,3150	0,0100	0,3050	0,3034	+0,0016	0,3063	−0,0013
0,8	14,9	25,11	0,2891	0,2885	74	0,2811	0,2808	+ 3	0,2825	− 14
1,8	14,9	19,71	0,2507	0,2501	44	0,2457	0,2451	+ 6	0,2458	− 7
2,8	14,9	16,81	0,2277	0,2272	32	0,2240	0,2239	+ 1	0,2245	− 5
3,8	14,5	14,84	0,2145	0,2120	24	0,2096	0,2098	− 2	0,2092	+ 4
4,8	15,1	13,44	0,1999	0,2005	19	0,1986	0,1984	+ 2	0,1979	+ 7
6,8	15,2	11,54	0,1824	0,1834	13	0,1821	0,1825	− 4	0,1817	+ 4
8,8	15,4	10,22	0,1698	0,1713	10	0,1703	0,1708	− 5	0,1699	+ 4

Die in Tab. V enthaltenen Zahlen bilden also in erster Linie eine experimentelle Bestätigung der von der Theorie

gegebenen Beziehung zwischen T und λ. Aber die Resultate an den verschiedenen Kugeln stimmen auch unter einander sehr gut überein; denn die drei den drei Beobachtungssätzen entsprechenden Werthe von η sind nur wenig von einander verschieden, und die vorhandenen Unterschiede verschwinden sogar fast völlig, wenn man noch die gleichzeitigen Temperaturdifferenzen in Betracht zieht. Ich habe die drei Werthe mit Hülfe der Poiseuille'schen Temperaturcoëfficienten [1]) auf die gleiche Temperatur von 17° umgerechnet. Ausser diesen Zahlen enthält Tab. VI die für die gleiche Temperatur berechneten Werthe der Reibungsconstante, wie sie sich aus Poiseuille's [2]), aus Grotrian's [3]) und aus meinen [4]) Versuchen mit Capillarröhren ergeben, wobei die ersteren beiden auf das hier zu Grunde gelegte absolute Maasssystem umgerechnet worden sind.

Tabelle VI.

Vergleichung der Werthe der Reibungscoëfficienten unter einander und mit den Resultaten der Ausflussversuche.

Kugel	t	η	Ausflussversuche		
Nr. 1 Nr. 2 Nr. 3	17°	0,01115 0,01109 0,01112	von Poiseuille	von Grotrian	von König
im Mittel		0,01112	0,01089	0,01106	0,01105

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die mit schwingenden Kugeln gewonnene Zahl mit den neueren Resultaten der Ausflussmethode sehr nahe übereinstimmt; die Differenzen betragen noch nicht 1 Proc. Der Poiseuille'sche Werth liegt etwas niedriger als alle übrigen.

Zur weiteren Prüfung der Theorie habe ich noch, wie erwähnt, Versuche mit vergrössertem Trägheitsmomente unter Anwendung der beschriebenen Bleikugel ausgeführt. Dabei habe ich mich jedoch auf einige Messungen mit der grossen

1) Poiseuille, Ann. de chim. et de phys. (3) **7.** p. 50. 1843.
2) Vgl. Hagenbach, Pogg. Ann. **109.** p. 385. 1860.
3) Grotrian, Wied. Ann. **8.** p. 536. 1879.
4) W. König, Wied. Ann. **25.** p. 618. 1885.

Kugel Nr. 3 beschränkt, weil sich herausstellte, dass auf diesem Wege die gehoffte Erhöhung der Genauigkeit nicht zu erreichen war. Allerdings konnten, weil sich die Schwingungen dieses Systemes viel langsamer beruhigten, die Schwingungsdauern und die Amplitudenabnahme in Wasser erheblich genauer gemessen werden, als bei den früheren Versuchen. Aber die Schwere des Bleigewichtes verlangte eine Aufhängung an einem starken Drahte, und infolgedessen war das Decrement der inneren Reibung des Drahtes bei weitem nicht in dem gleichen Verhältniss vermindert, wie das Decrement der Flüssigkeitsreibung. Der Einfluss des Correctionsgliedes Δ auf das Resultat und alle damit zusammenhängenden Unsicherheiten waren also bei diesen Versuchen viel grösser als bei den früheren, wie dies aus den Zahlen der Tab. VII. sofort ersichtlich ist. Sie enthält die beobachteten Schwingungsdauern und logarithmischen Decremente für die Combination der grossen Glaskugel mit der Bleikugel einerseits bei den Schwingungen in Luft, andererseits wenn die Glaskugel von Wasser umgeben war. Die Correction δ bezieht sich natürlich nur auf die Glaskugel. Die Berechnung der Boltzmann'schen Formel ist hier mit zwei Werthen von η durchgeführt. Der eine, welcher nach den obigen Versuchen der Temperatur von 17,0° entsprechen würde, gibt etwas zu grosse Werthe für $\lambda - \Delta$. Der kleinere Werth von η entspricht den Beobachtungen etwas besser — dies rührt vielleicht von einer ungenauen Bestimmung des Trägheits-

Tabelle VII.

Werthe der Schwingungsdauern und Decremente für die Bleikugel und die Kugel Nr. 3.

1) In Luft.

	t	T	λ	δ	Δ
Schwächung des Magn.	17,2°	sec 30,125	0,00457	0,00038	0,00419
"	17,3	25,590	347	34	313
Ohne Astasirung	17,1	22,954	282	31	251
Verstärkg. des Magn.	17,3	19,771	217	28	189
"	16,9	15,931	153	24	129
"	17,1	13,174	114	21	93

2) Kugel Nr. 3 in Wasser.

	t	T	λ	λ corr. für 17,0°	Δ	$\lambda - \Delta$	Ber. n. Boltzmann für η . 0,01115	Diff.	Ber. n. Boltzmann für η . 0,01090	Diff.
		sec								
Schwächung d. Magn.	17,9°	29,85	0,05418	0,05504	0,00412	0,05092	0,05117	−0,00025	0,05046	+0,00046
	17,9	26,13	4936	5014	324	4690	4711	— 21	4645	45
Ohne Astasirg.	17,0	23,21	4603	4603	257	4346	4381	— 35	4321	25
Verstärkg. d. Magn.	17,4	19,92	4108	4137	192	3945	3994	— 49	3940	5
	17,4	16,09	3575	3601	130	3471	3514	— 43	3468	3
	17,4	13,36	3179	3202	94	3108	3148	— 40	3107	1

momentes her. Man sieht aber zugleich, dass die Curve, welche die Berechnung darstellen würde, einen etwas flacheren Verlauf nehmen würde, als diejenige der Beobachtungen. Bei dem grossen Einflusse, den die innere Reibung des Drahtes in diesen Versuchen auf das Decrement hatte, muss es durchaus zweifelhaft erscheinen, ob die im Obigen angewandte Form der Berücksichtigung dieses Einflusses ausreichend ist. Wenn die Anschauung richtig ist, dass die Abnahme der Amplituden eines schwingenden Drahtes durch periodische Nullpunktsänderung infolge elastischer Nachwirkung bedingt ist, so ist es klar, dass diese Nullpunktsänderungen einen um so grösseren Einfluss haben müssen, je stärker die Schwingungen durch andere Ursachen gedämpft sind. Denn bei gleicher Anfangsamplitude muss sich die Nachwirkung derselben bei der folgenden Amplitude um so fühlbarer machen, je kleiner diese letztere ist. Demgemäss würde die Correction nicht gleich Δ sein können, sondern sie müsste grösser, in erster Annäherung gleich Δe^{λ} sein. Würde man die in Tab. VII gegebenen Zahlen in dieser Weise corrigiren, so würde man allerdings die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung dadurch vergrössern, jedoch nicht in dem Maasse, dass man dies als eine Bestätigung der Richtigkeit der Correction und der ihr zu Grunde liegenden Hypothese ansehen könnte, um so weniger, als eine solche Correction bei den in Tab. II und V gegebenen Versuchen die Uebereinstimmung nicht vermehren, sondern ver-

mindern würde. In Anbetracht der in dieser Beziehung bestehenden Unsicherheit dürften die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bei den zuletzt beschriebenen Messungen nicht allzuschwer ins Gewicht fallen.

Ergänzung der Theorie der schwingenden Scheiben.

Wie für die Kugeln lässt sich die Beziehung zwischen dem logarithmischen Decremente und der Schwingungsdauer auch für schwingende Scheiben ermitteln. Der Grotrian'sche Apparat, den ich in einer früheren Arbeit beschrieben habe[1]), war dafür von vornherein geeignet, indem seine Schwingungsdauer durch Astasiren des Magnets verändert werden konnte. Für die Darstellung eines dem oben mitgetheilten entsprechenden Beobachtungssatzes an diesem Apparat erwies sich aber die Meyer'sche Formel[2]) als unzureichend; denn aus den bei verschiedenen Schwingungsdauern gefundenen Decrementen berechneten sich nach derselben verschiedene Werthe des Reibungscoëfficienten. So wurde gefunden:

	in Luft		in Wasser
Ohne Astasirung:	$T_0 = 28{,}12$	$\lambda_0 = 0{,}00438$	$\lambda = 0{,}2979$
Mit Astasirung:	$T_0 = 41{,}01$	758	0,3740

und daraus ergab sich:

für den ersten Fall: $\eta = 0{,}01439$
„ „ zweiten „ $\eta = 0{,}01628$.

Die Grossmann'sche Gleichung ist bei ihrer complicirten Form zur Darstellung der Beziehung zwischen λ und T nicht recht geeignet. Ich habe daher versucht, auf einem einfacheren Wege zu einer Vervollständigung der Theorie der schwingenden Scheiben zu gelangen.

Die zur Gewinnung der Meyer'schen Formel eingeführten Vernachlässigungen sind doppelter Art, indem 1) die Reibung des Scheibenrandes an der nach aussen gelegenen Flüssigkeitsmasse und 2) die Reibung des über und unter der Scheibe mitschwingenden Flüssigkeitscylinders ebenfalls an der ausserhalb gelegenen Flüssigkeitsmasse ausser Betracht ge-

1) W. König, Wied. Ann. **25**. p. 618. 1885.
2) O. E. Meyer, Crelle's Journ. **59**. p. 247. 1861.

lassen wurden. Die erste dieser Vernachlässigungen wird dann später dadurch corrigirt, dass R^4 durch den Ausdruck $R^4 + 2R^3\delta$ ersetzt wird, unter δ die vorhin mit $2c_1$ bezeichnete Scheibendicke verstanden. Der zweite Umstand bleibt dagegen überhaupt unberücksichtigt. Da nun die Bewegung der Scheibe unter dem Einflusse des darüber und darunter mitschwingenden Flüssigkeitscylinders, die Bewegung dieses aber wiederum unter dem Einflusse der ausserhalb mitschwingenden Flüssigkeitsmasse steht, so muss der Einfluss der letzteren auf die Bewegung der Scheibe offenbar von der zweiten Ordnung der Kleinheit sein, d. h. gross genug, um nicht ohne beträchtlichen Fehler vernachlässigt werden zu können. Die Grösse dieses Correctionsgliedes lässt sich in erster Annäherung durch eine Betrachtungsweise finden, die auf einem von Stokes[1]) ausgesprochenen Grundsatze beruht. Die Wirkung der Reibung des umgebenden Mittels auf die Schwingungsdauer eines Körpers lässt sich darstellen als eine Vermehrung seines Trägheitsmomentes. Im vorliegenden Falle ist nach Herrn Meyer's Entwicklungen in erster Annäherung:

$$T = T_0(1 + k), \text{ wo } k = \frac{R^4 + 2R^3\delta}{4K}\sqrt{2\pi\eta\mu T_0}.$$

Bezeichnet man die richtende Kraft des Systems mit P, so ist:

$$T_0 = \pi\sqrt{\frac{K}{P}}, \quad \text{also:} \quad T = \pi\sqrt{\frac{K}{P}}(1 + k).$$

Das Trägheitsmoment K ist also zur Berücksichtigung des Einflusses der Reibung zu ersetzen durch $K(1 + k)^2$, oder es hat einen Zuwachs von $2kK$ erhalten, wenn wieder die höheren Potenzen von k vernachlässigt werden. Dieser Zuwachs stellt also denjenigen Theil des Trägheitsmomentes der schwingenden Flüssigkeit dar, welcher durch die Reibung gewissermassen auf die Scheibe übertragen wird. Das Trägheitsmoment des schwingenden Flüssigkeitscylinders erfährt aber seinerseits wieder eine Vermehrung durch die Reibung an der äusseren Flüssigkeitsmasse; dieser Zuwachs lässt sich in derselben Weise berechnen, und wenn man die k entsprechende Grösse für diesen

1) Stokes, Cambr. Phil. Soc. 9. Part. II. p. 32. 1856; Vgl. auch O. E. Meyer, Carl's Rep. 18. p. 701. 1882.

Fall mit l bezeichnet, so kann man direkt behaupten: das Trägheitsmoment wächst im Verhältniss von 1 zu $(1 + l)^2$ oder im Verhältniss von 1 zu $1 + 2l$. Dann muss aber auch der für die Scheibe gefundene Zuwachs $2kK$ in diesem Verhältniss wachsen, d. h. übergehen in $2kK(1 + 2l)$.

Es ist also in der Meyer'schen Formel k zu ersetzen durch $k(1 + 2l)$, und es kommt jetzt nur noch darauf an, die Bedeutung von l zu finden.

Bezeichnet λ das logarithmische Decrement der Scheibe, so ist in erster Annäherung:

$$k = \frac{\lambda}{\pi}.$$

Entsprechend ist in erster Annäherung:

$$l = \frac{\varepsilon}{\pi}$$

wenn ich unter ε das logarithmische Decrement der Schwingungen des Flüssigkeitscylinders infolge der Reibung an der äusseren Flüssigkeitsmasse verstehe. Das Decrement eines in einer reibenden Flüssigkeit um seine Axe schwingenden Cylinders ist unabhängig von seiner Länge; denn es ist gegeben durch die Formel[1]):

$$\varepsilon = \frac{1}{\varrho R} \sqrt{2 \pi \eta \mu T_0}.$$

Für den schwingenden Flüssigkeitscylinder ist die Schwingungsdauer T_0 gleich derjenigen T der Scheibe, und die Dichte $\varrho = \mu$; daher wird:

$$l = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{2 \eta}{\pi \mu} T}.$$

Diese Ableitung schliesst allerdings auch wieder eine Vernachlässigung in sich. Denn der Flüssigkeitscylinder schwingt nicht wie ein fester Cylinder mit gleicher Phase für alle seine Theile, sondern zwischen den einzelnen horizontalen Schichten dieses Cylinders bestehen Phasenverzögerungen, welche sich demgemäss auch den horizontalen Schichten der äusseren Flüssigkeit mittheilen werden. Durch diese wird wieder eine Reibung zwischen den horizontalen Schichten in der äusseren

1) Klemenčič, Wien. Ber. (2) 84. p. 157. 1882.

Flüssigkeit in Wirksamkeit treten, welche wiederum eine entsprechende Veränderung des Trägheitsmomentes dieser äusseren Masse bedingt. Doch ersieht man aus dieser Ueberlegung, dass die erwähnte Vernachlässigung erst einen Fehler von der dritten Ordnung der Kleinheit hervorrufen würde. Ich beschränke mich, um diese mit so einfachen Mitteln nicht mehr zu bewältigenden Complicationen zu vermeiden, auf die Glieder der ersten und zweiten Ordnung.

Der Meyer'sche Ausdruck für das Decrement der schwingenden Scheibe geht nach dem Obigen über in:

$$\lambda = \pi k (1 + 2l)(1 - k) = \pi k (1 + 2l - k),$$

und in dieser Formel ist:

$$k = \frac{R^4 + 2R^3\delta}{4K} \sqrt{2\pi\eta\mu T_0}.$$

Nun ist ersichtlich, dass das Glied $2l$ identisch ist mit dem in der Theorie der schwingenden Kugeln vorkommenden Gliede 4m, wenn man den Radius der Kugel durch den Radius der Scheibe ersetzt. Dieser Umstand wirft ein interessantes Licht auf die eigentliche Bedeutung dieses Correctionsgliedes. Führe ich auch im übrigen eine entsprechende Bezeichnung wie bei dem vorhin behandelten Kugelproblem ein, indem ich setze:

$$B_1 = \frac{\pi(R^4 + 2R^3\delta)}{4K} \sqrt{\eta\mu},$$

so geht die Formel für λ über in:

$$\text{(a)} \qquad \lambda = B_1 \sqrt{2\pi T_0}\,(1 + 4m) - 2B_1^2 T_0,$$

wobei in dem Ausdruck für m T durch T_0 ersetzt werden kann. Wird andererseits die Beziehung zwischen T und λ gesucht, so muss das in k enthaltene T_0 durch T ersetzt werden. Nun ist:

$$T_0 = T(1 - k),$$

$$\sqrt{T_0} = \sqrt{T}(1 - \tfrac{1}{2}k)$$

$$\lambda = \pi k (1 - \tfrac{1}{2}k)(1 + 2l)(1 - k) = \pi k (1 + 2l - \tfrac{3}{2}k),$$

$$\text{(b)} \qquad \lambda = B_1 \sqrt{2\pi T}\,(1 + 4m) - 3B_1^2 T.$$

Abgesehen von der verschiedenen Bedeutung des Factors B ist dieser Ausdruck völlig identisch mit der Lampe'schen Formel für das Decrement einer schwingenden Kugel.

Zur Prüfung dieser Formel wurde nunmehr eine neue Reihe von Beobachtungen mit der schwingenden Scheibe angestellt.

Neue Beobachtungen mit der schwingenden Scheibe.

Die Anwendung des Grotrian'schen Apparates hierfür litt unter dem Uebelstande, dass die Annäherung eines starken astasirenden Magnets eine wenn auch nur geringe inductorische Dämpfung der Scheibenschwingungen zur Folge hatte, wie leicht durch einen Versuch festgestellt werden konnte, wenn man den kleinen Magnet aus dem Grotrian'schen Apparate herausnahm. Ich kehrte deshalb zu der Bifilaraufhängung zurück, liess mir für die mehrfach erwähnte Bleikugel ein Ansatzstück fertigen, welches gestattete, die grosse Scheibe des Grotrian'schen Apparates in guter Centrirung unten an die Bleikugel anzufügen, und hängte das aus Kugel und Scheibe gebildete System bifilar an starkem Messingdrahte auf. Leider wurden die Beobachtungen durch die Nachwirkung der spiraligen Aufrollung des Drahtes sehr erschwert, indem sich beim Aendern des oberen Abstandes der Drähte die Ruhelage jedesmal bedeutend änderte. Doch gelang es, die in Tab. VIII (a. f. S.) zusammengestellten Zahlen zu erhalten. Wieder wurde, wie bei den Kugeln, die Luftcorrection für die Scheibe — natürlich nach der neuen Formel unter Vernachlässigung des Gliedes mit B'^2 — berechnet, danach Δ gebildet und die entsprechenden Werthe der Δ von dem im Wasser beobachteten λ in Abzug gebracht. Die so gewonnenen Werthe von $\lambda - \Delta$ stimmen ganz vortrefflich mit den nach der Formel (b) berechneten überein. Der der Berechnung zu Grunde gelegte Werth von $\eta - 0,01120$ — würde nach meinen Ausflussversuchen ungefähr der Temperatur 16,5° entsprechen, während die Temperatur des Wassers bei den Versuchen zwischen 16,4° und 16,8° schwankte.

Das Trägheitsmoment dieses Systems wurde durch Schwingungsversuche bestimmt, indem das System unifilar an einem Messingdraht aufgehängt und die Schwingungsdauern gemessen wurden, zuerst ohne, dann mit Belastung durch einen Ring vom Trägheitsmoment 4734,34 gr qcm. Das gesuchte Träg-

heitsmoment von Kugel und Scheibe wurde dadurch gefunden zu: 9118,03 gr qcm.

Tabelle VIII.

Werthe der Schwingungsdauern und Decremente der Bleikugel und der grossen Scheibe.

1) In der Luft.

t	T	λ	δ	Δ
	sec			
18,1°	54,043	0,00619	0,00184	0,00435
17,5	28,332	272	118	154
17,6	24,873	211	108	103
17,2	16,506	138	82	56
17,2	11,534	99	70	29

2) Scheibe in Wasser.

t	T	λ	Δ	$\lambda - \Delta$	Berechnung mit $\eta = 0{,}01120$	Diff.
	sec					
16,8°	60,70	0,2825	0,0051	0,2774	0,2777	−0,0003
16,8	31,87	0,1976	19	0,1957	0,1963	— 6
	27,38	0,1822	14	0,1808	0,1810	— 2
16,8	20,94	0,1567	8	0,1559	0,1571	— 12
	17,40	0,1427	6	0,1421	0,1425	— 4
16,4	12,08	0,1178	3	0,1175	0,1178	— 3

Neue Berechnung der früheren Versuche mit der schwingenden Scheibe.

Nach dieser Bestätigung der neuen Formel war es von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie weit die früher auch für andere Flüssigkeiten als Wasser gefundenen Unterschiede zwischen der Schwingungs- und der Ausflussmethode durch Anwendung der neuen Formel ausgeglichen werden. Ich habe zu diesem Zwecke die in meiner früheren Arbeit[1]) mitgetheilten

1) W. König, Wied. Ann. 25. p. 618. 1885. Ich benutze diese Gelegenheit, um ein in den Tabellen der früheren Arbeit enthaltenes Versehen zu verbessern. Der Werth von η für Wasser würde sich dort aus den Beobachtungen an der grossen Scheibe nicht zu 0,01587, sondern zu 0,01624 ergeben. Diese Messung muss fehlerhaft sein. Da für Wasser die Frage durch die vorliegende Untersuchung zur Genüge erledigt ist, so habe ich die früheren Beobachtungen mit Wasser nicht in die obige Tabelle IX aufgenommen.

Beobachtungen neu berechnet. Durch Umkehrung der Reihe liesse sich η durch λ mit Hülfe der neuen Formel ausdrücken. Da jedoch dabei neue Vernachlässigungen von Gliedern zweiter Ordnung eintreten, wodurch die Genauigkeit eine weitere Einbusse erleidet, so habe ich es vorgezogen, mit Hülfe der nach der Ausflussmethode gefundenen Werthe der Reibungscoëfficienten die logarithmischen Decremente nach der Formel (a) zu berechnen und diese Werthe mit den beobachteten zu vergleichen. Die früher mit $\varDelta$ bezeichnete Correction ist allerdings hier nicht in der gleich genauen Weise anzubringen, wie oben, da ich weder die Grösse der Schwingungsdauern des Apparates für die verschiedenen Flüssigkeiten, noch auch den Betrag der Dämpfung bei der Schwingung in Luft für andere Schwingungsdauern als für die in der I. Tabelle meiner früheren Arbeit unter T_0 angegebenen kenne. Doch erweist es sich als ausreichend, von dem in der Flüssigkeit beobachteten Decrement das in Luft für T_0 gefundene abzuziehen, nachdem das letztere vermindert worden ist um den Betrag des nach der neuen Formel berechneten Decrementes der Luftreibung an der Scheibe. So sind die in der Tabelle IX unter $\lambda - \varDelta$ angegebenen Zahlen erhalten.

Tabelle IX.

Vergleichung der berechneten und beobachteten Decremente für verschiedene Flüssigkeiten.

Substanz	η	Kleine Scheibe			Grosse Scheibe		
		$\lambda - \varDelta$ beob.	$\lambda - \varDelta$ ber.	Diff. 10^4	$\lambda - \varDelta$ beob.	$\lambda - \varDelta$ ber.	Diff. 10^4
Aethyläther	0,00256	0,0337 $t = 14,9^0$	0,0340 $t = 17,7^0$	− 3	0,1119 $t = 15,2^0$	0,1126 $t = 17,7^0$	− 7
Schwefelkohlenstoff	0,00388	0,0551 $t = 14,6^0$	0,0548 $t = 17,6^0$	+ 3	0,1842 $t = 15,4^0$	0,1828 $t = 17,6^0$	+14
Leichtes Benzol	0,00523	0,0525 $t = 19,4^0$	0,0527 $t = 17,6^0$	− 2	0,1741 $t = 19,2^0$	0,1753 $t = 17,6^0$	−12
Schweres Benzol	0,00688	0,0645 $t = 16,3^0$	0,0637 $t = 17,1^0$	+ 8	0,2101 $t = 16,7^0$	0,2105 $t = 17,1^0$	− 4
Terpentinöl	0,01865	0,1189 $t = 11,9^0$	0,1120 $t = 14,1^0$	+69	0,3581 $t = 11,8^0$	0,3570 $t = 14,1^0$	+11

Wie man sieht, giebt die Anwendung der nach der Ausflussmethode gefundenen Reibungscoëfficienten die beobachteten logarithmischen Decremente so genau wieder, wie dies bei dem gewählten Grade der Annäherung nur irgend zu erwarten ist. Für die kleine Scheibe sind die Differenzen verhältnissmässig etwas grösser als für die grosse und wachsen ausserdem mit dem Reibungscoëfficienten. Die Scheibe ist offenbar zu klein, als dass die gewählte Annäherung ausreichte. Für die grosse Scheibe betragen die Differenzen dagegen weniger als 1 Proc., ein Resultat, das zur Genüge zu Gunsten der mit den Capillarröhren gefundenen Werthe der Reibungscoëfficienten spricht.

Die Gesammtheit der Ergebnisse dieser Untersuchungen dürfte die Behauptung rechtfertigen, dass bei der Bestimmung von Reibungscoëfficienten zwischen den Resultaten der Ausfluss- und denjenigen der Schwingungsmethode ein wesentlicher Unterschied nicht besteht.

Heidelberg, März 1887.

II. *Nachtrag zu den „Magnetischen Untersuchungen an Krystallen“; von Walter König.*

Der in der vorstehenden Abhandlung beschriebene und abgebildete Apparat gestattete mir auch, den Versuch in besserer Form zu wiederholen, dessen Ausfall in den „Magnetischen Untersuchungen“[1]) als nicht entscheidend angesehen werden konnte. Es wurden zu diesem Zwecke die Enden der bifilaren Coconaufhängung, welche die Kalkspathkugel trug, an den Schlitten meines Apparates befestigt und eine Reihe gleichzeitiger Messungen der Schwingungsdauern und der logarithmischen Decremente vorgenommen, wobei die Aenderung der Schwingungsdauer bald durch Aenderung des oberen Fadenabstandes, bald durch magnetische Einwirkung hervorgebracht wurde. Die Resultate sind in

1) W. König, Wied. Ann. **31.** p. 285. 1887.

der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet d den oberen Fadenabstand, n die Zahl der zur Erzeugung des magnetisirenden Stromes benutzten Elemente. Aus den bei den Messungen ohne Magnetisirung gefundenen Werthen λ_d des logarithmischen Decrementes wurden durch Interpolation diejenigen Werthe abgeleitet, welche den Schwingungsdauern bei den Messungen mit Magnetisirung entsprechen würden.

Oberer Fadenabstand d	Zahl der Elemente n	Schwingungsdauer T	λ_d	λ_n beob.	λ_n ber.	Differenz
mm		sec				
1	0	12,48	0,01462	—	—	—
1	1	10,84	—	0,01313	0,01281	+0,00032
1,6	0	9,53	0,01136	—	—	—
1	3	8,15	—	0,00945	0,00941	+0,00004
2,5	0	7,54	0,00855	—	—	—
1	5	6,84	—	0,00767	0,00768	−0,00001
2,5	5	5,59	—	0,00630	0,00614	+0,00016
5	0	5,26	0,00573	—	—	—
5	5	4,46	—	0,00521	0,00510	+0,00011
10	0	3,52	0,00436	—	—	—

Diese sind zum Vergleiche den beobachteten an die Seite gestellt. Die Differenzen sind allerdings bis auf eine wieder sämmtlich positiv, d. h. es würde sich auch hier wieder die Dämpfung unter dem Einfluss der Magnetisirung grösser ergeben, als ohne dieselbe. Aber der Betrag der Differenzen ist nur sehr gering, sodass die früher beobachteten, grösseren Abweichungen sicherlich auf Rechnung der Ungleichmässigkeit der Aufhängung zu setzen sind. Wollte man aus den Differenzen, welche bei den hier beschriebenen genaueren Versuchen noch übrig geblieben sind, den Schluss ziehen, dass doch ausser der Aenderung der Schwingungsdauer ein besonderer Einfluss der Magnetisirung auf die Dämpfung statt hat, so würde dieser Einfluss nur als ein äusserst geringer zu betrachten sein.

III. *Versuch einer Dispersionserklärung vom Standpunkte der electromagnetischen Lichttheorie; von Franz Koláček.*

Seit Entdeckung der anomalen Farbenzerstreuung können nur diejenigen Dispersionstheorien Anspruch auf Glaubwürdigkeit erheben, welche im Stande sind, die von Kundt[1]) und anderen experimentell bewahrheiteten Beziehungen zwischen Absorption und Brechung wiederzugeben. Alle diese Theorien seit Sellmeier[2]) bis auf W. Thomson[3]) nehmen schwingungsfähige Gebilde im Aether an und führen zu gut brauchbaren Dispersionsformeln. Die anscheinend unentbehrliche Voraussetzung selbständiger Schwingungsfähigkeit der Molecüle kann nun, wenn auch nicht wörtlich, in die electromagnetische Theorie hinübergenommen werden. Da ihr zufolge das Periodische des Lichtes nicht Massenbewegungen, sondern electrischen Vorgängen anhaftet, so könnten möglicherweise die durch den Lichtprocess in den Molecülen erregten Oscillationen dasjenige leisten, wessen man zur Erklärung der Dispersion bedarf.

Erinnert man sich an die so schnell verlaufenden Entladungsoscillationen einer Leydener Flasche, sowie daran, dass die in einem Leiter beliebiger Form etwa durch Influenz getrennten Electricitäten nach Entfernung der influenzirenden Ursache sich kaum anders verhalten werden, so kann man sich immerhin die Frage vorlegen, wie gross ein leitender Körper sein müsse, damit in ihm Eigenschwingungen von derselben Dauer (τ) wie die des Lichtes möglich werden. Für einen gewöhnlichen Condensator von der electrostatischen Capacität „K", dessen Ladung sich in Strombahnen vom Selbstinductionscoëfficienten C ausgleicht, gilt, ausserordentliche Leitungsfähigkeit des die Belege verbindenden Drahtes vorausgesetzt, $\tau = 2\pi\sqrt{KC}$. Ist nun der

1) Kundt, Pogg. Ann. **142.** p. 163. 1871.

2) Sellmeier, Pogg. Ann. **145.** p. 339. 1872; **147.** p. 386. 1872.

3) Sir William Thomson, Nature, **31.** p. 461, 508, 601. 1885 by Prof. George Forbes.

Leiter etwa eine Kugel vom Durchmesser „d", so sind der electrostatische Werth des K, sowie der electromagnetische des C als Längen von derselben Dimension wie d. Führt man KC durch Division mit dem Quadrate der Weber'schen Zahl (Lichtgeschwindigkeit) auf electrostatisches Maass zurück, so ergibt sich, dass die Dimensionen der Molecüle etwa so gross sind, wie ein Sechstel derjenigen Lichtwelle, die ihren Eigenschwingungen entspricht. Ein näheres Eingehen auf die Theorie electrischer Schwingungen scheint deshalb nicht aussichtslos zu sein.

Den ferneren Entwickelungen dieses Aufsatzes mögen folgende Bemerkungen vorangestellt werden.

1) Das optische Medium besteht aus Weltäther mit eingelegten leitenden und dielectrisch polarisirbaren Theilchen, den Molecülen, denen nebenbei magnetische Polarisirbarkeit zukommen soll.

2) Bezüglich der Vorstellungen electrischer Natur steht dieser Aufsatz vollkommen auf Maxwell'schem Boden; im besonderen wird nicht nur den Leitungsströmen, sondern auch der dielectrischen Verschiebungsgeschwindigkeit ein gleiches Recht an den Inductionsvorgängen eingeräumt. Diese Bevorzugung der Maxwell'schen Theorie gegenüber anderen electrodynamischen Theorien beruht auf Ueberlegungen, die, weil sie einige Wichtigkeit zu haben scheinen, etwas ausführlicher dargelegt werden sollen.

A. Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Leiter.

Stellen wir uns, um von etwaigen Vorstellungen über den sogenannten electrischen Strom nicht von vornherein beeinflusst zu sein, auf den Standpunkt, wo uns von allen merkwürdigen magnetischen Eigenschaften des Stromes nur seine magnetischen Wirkungen bekannt sind. Wir haben es dann blos mit Magnetfeldern zu thun, deren Stärke in einem magnetisch unpolarisirbaren Medium nach Gauss'scher Methode gemessen werden kann. Ist das Medium magnetisch polarisirbar, so treten noch Wirkungen der magnetischen Oberflächenschichten an der Grenze zweier ver-

schiedenen Medien, oder etwa auch noch diejenigen freier räumlicher magnetischer Fluida hinzu. Unter magnetischer Kraft verstehen wir die Resultante aus allen diesen Fernwirkungscomponenten in demselben Sinne, wie in der Neumann'schen Theorie des Magnetismus. W. Thomson nennt diese Definition die polare.

Betrachten wir verschiedene Magnetfelder, so werden die Arbeitswerthe der magnetischen Kraft auf in sich geschlossenen Linien entweder überall Null sein, oder es werden auch geschlossene Linien existiren, wo dies nicht der Fall ist. Im ersteren Falle werden wir vom geometrischen Standpunkt aus das Magnetfeld als einfach zusammenhängend bezeichnen müssen. Vermöge der Relation:

$$(0)\quad \left\{\begin{aligned} &\int\left(\alpha\frac{dx}{\partial s}+\beta\frac{dy}{\partial s}+\gamma\frac{dz}{\partial s}\right)ds=\iint df\left[\cos nx\left(\frac{d\gamma}{\partial y}-\frac{d\beta}{\partial z}\right)\right.\\ &\qquad\left.+\cos ny\left(\frac{d\alpha}{dz}-\frac{d\gamma}{dx}\right)+\cos nz\left(\frac{d\beta}{\partial x}-\frac{d\alpha}{\partial y}\right)\right], \end{aligned}\right.$$

welche für jede geschlossene Linie und für jede durch dieselbe gelegte Fläche bestehen muss, folgt mit Nothwendigkeit $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z = 0$ etc. Die magnetischen Kraftcomponenten $\alpha\beta\gamma$ müssen sich dann als Differentialquotienten eines eindeutigen auf magnetische Oberflächenschichten und räumliche magnetische Massen basirten Potentials zurückführen lassen.

Im anderen Fall ist das Feld mehrfach zusammenhängend. Wir präcisiren den Begriff desselben, indem wir es als jenes Gebiet bezeichnen, wo neben geschlossenen Curven mit einem von Null verschiedenen Arbeitswerthe auch noch Curven gelegt werden können, auf denen derselbe Null ist. Es ist also jenes Gebiet, wo zwar $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z = 0$ etc. besteht, jedoch $\alpha\beta\gamma$ sich als Differentialquotienten eines vieldeutigen Potentials darstellen lassen. Erfüllt dieses mehrfach zusammenhängende Gebiet einen Theil des gesammten, wie wir annehmen, einfach zusammenhängenden geometrischen Raumes, so müssen ausser diesem Gebiete noch andere von der Beschaffenheit existiren, dass in ihnen

die Grössen $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z$ etc. von Null verschieden sind. Denn existirten solche Gebiete nicht, wäre also im gesammten geometrischen Raume $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z = 0$ etc., so könnte überhaupt keine Curve mit einem von Null verschiedenen Arbeitswerthe gelegt werden; [laut Gleichung (0)]. Daraus folgt mit Nothwendigkeit:

Entweder ist das Magnetfeld einfach zusammenhängend, oder es existiren mehrfach zusammenhängende Gebiete, von denen die einen durch die Relation $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z = 0$ etc., die anderen durch die Relationen $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z \gtrless 0$ etc. charakterisirt sind.

Einfachheitshalber stellen wir uns das Magnetfeld als zweifach zusammenhängend vor und denken hierbei, um die Vorstellungen zu fixiren, an einen Raum, welcher einerseits durch die Oberfläche einer Kugel mit unendlich grossem Radius, andererseits durch die Oberfläche eines in sich geschlossenen Ringes von beliebigem Querschnitte begrenzt ist. Durch einen Querschnitt (etwa eine über den Ring gespannte Membran) machen wir das Magnetfeld einfach zusammenhängend. Das Arbeitsintegral von einem Membranpunkte zu dem gegenüberliegenden auf der zweiten Seite längs einer Curve im Felde $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z = 0$ hat einen vom Integrationswege unabhängigen Werth. Die Functionentheorie nennt ihn Periodicitätsmodulus, der physikalische Sprachgebrauch jedoch Strom. Der gewöhnliche functionentheoretische Nachweis der Constanz dieses Periodicitsmodulus ist an die Voraussetzung geknüpft, dass die Grössen $\alpha\beta\gamma$ endliche und stetige Functionen des Ortes sind; der Satz gilt jedoch auch, wenn dieselben Grössen an Flächen unstetig werden, und zwar dann, wenn die Tangentialcomponente der magnetischen Kraft an beiden Seiten der Discontinuitätsfläche continuirlich und gleich ist, die Discontinuität sich somit blos auf ihre Normalcomponente bezieht, eine Bedingung, welcher die magnetische Kraft in polarer Definition immer genügt. Wir stellen uns also anschaulichkeitshalber vor, der Ring trete aus einem magnetischen Medium in ein anderes. Wir legen nun die Integrationslinie knapp in die

Grenzfläche beider Magnetfelder, deren eines durch die Bedingungen $d\gamma / \partial y - d\beta / \partial z = 0$ etc., deren anderes durch $d\gamma / \partial y - d\beta / \partial z \gtrless 0$ etc. definirt ist, also in die Ringoberfläche, jedoch so, dass die Linie auch in die Discontinuitätsfläche fällt. Auf der entgegengesetzten Seite derselben, also im anderen magnetischen Medium, legen wir eine congruente Linie. Weil die Tangentialcomponente der Kraft auf beiden Seiten der Grenzfläche gleich ist, geht:

$$\int \left(\alpha \frac{dx}{\partial s} + \beta \frac{dy}{\partial s} + \gamma \frac{dz}{\partial s} \right) ds_1$$

continuirlich durch die Discontinuitätsfläche, wodurch obiger Satz bewiesen ist.

Die Erfahrung lehrt, dass sich mit Ringen aus Materialien, welche die Electrostatik als Leiter bezeichnet, Magnetfelder von zwei- oder mehrfachem Zusammenhange herstellen lassen, wobei die Grenze des Magnetfeldes knapp bis an die Ringoberfläche heranreicht. Sie lehrt aber auch dass Magnetfelder mit von Null verschiedenen Arbeitsintegralen sich auch dann herstellen lassen, wenn offene Leiterkreise vorliegen, und zwar sind es erfahrungsgemäss Theile des Leiters, um welche herum das Arbeitsintegral einen von Null verschiedenen Werth besitzt (Entladungsbögen von Flaschen). Daraus folgt, dass in diesem Falle das Magnetfeld nicht einfach zusammenhängen kann. Widrigenfalls liesse sich eine um den Leiter gelegte, von Null verschiedene Arbeitsschleife durch passende Erweiterung und Hinüberziehen über das Leiterende in eine andere transformiren, die evident den Werth Null besitzt, und hieraus folgt mit Nothwendigkeit, dass sich auch ausserhalb des Leiters, im sogenannten Dielectricum, geschlossene Curven finden lassen müssen, auf welchen das Arbeitsintegral einen von Null verschiedenen Werth besitzt, selbst wenn man dieselben beliebig klein macht, das heisst, dass auch im Dielectricum Vorgänge herrschen müssen, deren magnetischer Effect äquivalent ist mit den magnetischen Effecten jener Er-

scheinung, die wir im gewöhnlichen Sinne als Strom zu bezeichnen pflegen. Denn des mehrfachen Zusammenhanges wegen müssen auch im Dielectricum Stellen existiren, wo $d\gamma/dy - d\beta/dz$ etc. von Null verschieden ist.

Doch gibt uns unsere jetzige Erfahrung keinen Anhaltspunkt dafür, wo die Grenzen des mehrfach zusammenhängenden Magnetfeldes zu suchen sind, wenn man am Leiterende ins Dielectricum tritt.

Wir legen nun eine geschlossene Linie knapp an die Grenze beider Magnetfelder, sodass im Inneren dieser Linie die Grösse $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z$ einen von Null verschiedenen Werth besitzt, während ausserhalb derselben diese Grössen Null ist. Wir legen durch das Innere dieser Linie eine diese Linie in sich aufnehmende Fläche. Dann kann statt:

$$\int\left(\alpha\frac{dx}{\partial s}+\beta\frac{dy}{\partial s}+\gamma\frac{dz}{\partial s}\right)ds \qquad \text{auch:}$$

$$\iint df\left(\left(\frac{d\gamma}{\partial y}-\frac{d\beta}{\partial z}\right)\cos nx+\left(\frac{d\alpha}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{dx}\right)\cos ny+\left(\frac{d\beta}{\partial x}-\frac{d\alpha}{\partial y}\right)\cos nz\right)$$

geschrieben werden.

Dieses Integral hat einen von der Lage der Linie unabhängigen constanten Werth, und daraus folgt, dass es Grössen gibt, die mit $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z$ etc. proportional sind, und welche die Eigenschaften der Geschwindigkeitscomponenten incompressibler Ströme besitzen. Um mit dem electromagnetischen System in Uebereinstimmung zu sein, setzen wir:

$$(1) \qquad \frac{d\gamma}{\partial y}-\frac{d\beta}{\partial z}=4\pi u, \quad \frac{\partial\alpha}{\partial z}-\frac{d\gamma}{\partial x}=4\pi v, \quad \frac{d\beta}{\partial x}-\frac{d\alpha}{\partial y}=4\pi w.$$

Dann ergibt die Interpretation der Thatsache von der Constanz des obigen Integrals die Thatsache der Constanz des durch seine magnetischen Wirkungen definirten Gesammtstromes im Felde von den Eigenschaften $d\gamma/\partial y - d\beta/\partial z \gtrless 0$. Aber auch für jedes Volumenelement und für jedes Flächenelement an einer Fläche, wo $\alpha\beta\gamma$ discontinuirlich werden, besteht Stromintensität. Ersteres sieht man ein, wenn man die Gleichungen (I) differenzirt und addirt, woraus $du/dx + dv/dy + dw/dz = 0$ folgt. Letzteres beweisen wir folgen-

dermassen. Die z-Axe wurde in die Normale der Discontinuitätsfläche gelegt. Dann ist γ discontinuirlich, α β aber continuirlich. Daraus folgt:

$$4\pi w = \frac{d\beta}{\partial x} - \frac{d\alpha}{\partial y}, \qquad 4\pi w' = \frac{d\beta'}{\partial x} - \frac{d\alpha'}{\partial y},$$

und weil an beiden Seiten der Discontinuitätsfläche $\alpha = \alpha'$, $\beta = \beta'$ ist, so ist auch $w = w'$ q. e. d. Von jenen Zuständen in einem gewöhnlichen Leiter, die wir als Strom bezeichnen, haben wir vermöge der chemischen und thermischen Wirkungen eine viel bestimmtere Vorstellung, als von denjenigen Vorgängen im Dielectricum, die dem Obigen zufolge magnetische Effecte hervorbringen müssen. Wir würden sogar ganz unterschiedslos beide als Strom bezeichnen, falls uns chemische und thermische Wirkungen des gewöhnlichen Stromes unbekannt geblieben wären, und unsere Mittel hinreichen würden, die Existenz der dielectrischen Ströme experimentell zu erweisen durch ihre Wirkungen magnetischer Natur.

Andererseits wissen wir, dass electrostatische Kräfte im Dielectricum Erscheinungen hervorrufen, die Grösse und Richtung besitzen und zeitlichen Schwankungen unterworfen sein können. Es ist deshalb eine sehr naheliegende Hypothese, wenn wir den zeitlichen Aenderungen dieser dielectrischen Verschiebungen die als nothwendig erwiesenen magnetischen Wirkungen des Dielectricums zuschreiben. Wir wollen mit Maxwell annehmen, dass jedes Medium, Metalle nicht ausgenommen, neben einer gewissen Leitungsfähigkeit noch dielectrische Polarisirbarkeit besitzt, und dass alsdann der Summe aus dem Leitungsstrom und dem dielectrischen Strom die magnetische Wirkung zuzuschreiben ist.

Sind $f g h$ die dielectrischen Verschiebungscomponenten, K die Dielectricitätsconstante, k der specifische Widerstand des Mediums, $X Y Z$ die Componenten der electromotorischen Kraft (im electrostatischen Maasse), so haben wir zu setzen:

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} f = \dfrac{KX}{4\pi} \text{ etc.}; \\ u = \dfrac{X}{k} + \dfrac{\partial f}{\partial t} = \dfrac{X}{k} + \dfrac{K}{4\pi} \cdot \dfrac{dX}{\partial t} = \dfrac{\partial f}{\partial t} + \dfrac{4\pi}{kK} \cdot \dfrac{df}{\partial t} \text{ etc.} \end{cases}$$

Bezeichnet man die räumliche Dichtigkeit der Electricität, deren Maass die Grösse $df/dx + dg/dy + dh/dz$ ist, mit σ, so folgt wegen $du/dx + dv/dy + du/dz = 0$ aus (II) die Relation:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{4\pi}{kK}\sigma.$$

Die räumliche Dichtigkeit nimmt daher mit der Zeit nach einer Exponentiellen ab; war sie in einem bestimmten Augenblicke Null, so wird sie es immer bleiben.

Die electromotorischen Kräfte lassen sich, insofern sie auf zeitliche Veränderungen des Magnetfeldes zurückzuführen sind, und es sich um einen geschlossenen Leiter handelt, erfahrungsgemäss durch den zeitlichen Differentialquotienten der magnetischen Kraftlinien darstellen, welche von diesem geschlossenen Leiter in einem bestimmten Augenblicke umfasst werden, wenn das Medium nicht magnetisch polarisirbar ist. Tritt letzteres ein, so induciren noch die variablen Magnetismen des Mediums, und nachweisbar ist dann statt $\alpha\beta\gamma$ zu schreiben $\alpha + 4\pi\lambda'$, $\beta + 4\pi\mu'$, $\gamma + 4\pi\nu'$, wo $\lambda'\mu'\nu'$ die magnetischen Momente der Volumeneinheit an der Stelle bedeuten, wo die magnetische Kraft $\alpha\beta\gamma$ existirt. Für schwach magnetische Medien lässt sich schreiben $\lambda' = \varepsilon_0\alpha$, $\mu' = \varepsilon_0\beta$, $\nu' = \varepsilon_0\gamma$, wo ε_0 den magnetischen Inductionscoëfficienten nach Neumann bedeutet. Nennt man $1 + 4\pi\varepsilon_0$ kurz μ, so ergibt sich für die Vectorpotentiale FGH der electromotorischen Kraft nach Maxwell[1]) die Reihe der Gleichungen:

$$\text{(III)} \begin{cases} 4\pi\mu u = \dfrac{\partial S}{\partial x} - \Delta F, \\ 4\pi\mu v = \dfrac{\partial S}{\partial y} - \Delta G, \\ 4\pi\mu w = \dfrac{\partial S}{\partial z} - \Delta H, \end{cases} \qquad \begin{aligned} S &= \frac{dF}{\partial x} + \frac{dG}{\partial y} + \frac{dH}{\partial z}, \\ \Delta &= \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}. \end{aligned}$$

Hierin sind sowohl u als auch FGH im electromagnetischen Maasse gemeint. Man führt alles auf electrostatisches Maass zurück, wenn man unter μ die Grösse $(1 + 4\pi\varepsilon)/V^2$ versteht, wo V die Weber'sche Zahl bedeutet.

1) Maxwell, Treatise. 2. p. 235.

Die Integration der Gleichungen (III) muss alle möglichen Inductionsgesetze für ruhende Leiter liefern. Wir differenziren die Gleichungen (III) nach dt und führen statt $-dF/dt$ etc. die Buchstaben XYZ ein und erhalten so eine Differentialgleichung für die electromotorischen Kräfte electrodynamischen Ursprungs. Nehmen wir an, dass sich die Componenten der totalen Kraft neben diesen Kräften electrodynamischen Ursprungs noch aus anderen zusammensetzen lassen, die durch ein Potential darstellbar sind, so werden dieselben Gleichungen auch für die Componenten XYZ der totalen electromotorischen Kraft bestehen. Denn genügt man ihnen durch irgend ein XYZ, so genügt ersichtlich auch ein Werth $X + dP/\partial x$ etc. Versteht man also unter XYZ die Componente der totalen electromotorischen Kraft, so gilt, wenn noch u durch:

$$\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right) X \text{ etc.}$$

ersetzt wird:

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} 4\pi\mu\left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right]\frac{dX}{dt} = \Delta X - \frac{dT}{\partial x}, \\ 4\pi\mu\left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right]\frac{dY}{\partial t} = \Delta Y - \frac{dT}{\partial y}, \\ 4\pi\mu\left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right]\frac{dZ}{\partial t} = \Delta Z - \frac{dT}{\partial z}. \end{cases}$$

$$T = \frac{dX}{\partial x} + \frac{dY}{\partial y} + \frac{dZ}{\partial z}.$$

Durch Differentiation der Gleichungen:

$$u = \frac{X}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{dX}{\partial t} \text{ etc.}$$

nach xyz und Addition folgt:

$$0 = \frac{T}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{dT}{\partial t},$$

und hieraus folgt, wenn T einmal Null war, dass es immer Null bleiben wird. In diesem Falle wäre T unmittelbar in (IV) als Null anzusetzen. Wir wollen dies jedoch nicht voraussetzen.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$T = T_0 e^{-\frac{4\pi t}{Kk}},$$

wo T_0 nur von xyz abhängt. Wir setzen $T_0 = -\Delta\chi$.

Die Gleichungen (IV) transformiren sich dann in:

$$4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{dX}{\partial t} = \Delta\left[X + \frac{d\chi}{\partial x}e^{-\frac{4\pi t}{Kk}}\right],$$

oder, weil $\left((K/4\pi)(\partial/\partial t) + 1/k)\right) T$ identisch die Null ergibt, auch:

$$4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{d\chi}{\partial x}\cdot e^{-\frac{4\pi t}{Kk}}\right) = \Delta\left(X + \frac{d\chi}{\partial x}e^{-\frac{4\pi t}{Kk}}\right).$$

Wir setzen:

$$X + \frac{d\chi}{\partial x}e^{-\frac{4\pi t}{Kk}} = \xi \text{ etc.}$$

und erhalten an Stelle der Gleichungen (IV) die neuen:

$$\text{(V)}\begin{cases} 4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{d\xi}{\partial t} = \Delta\xi, \quad 4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{\partial\eta}{\partial t} = \Delta\eta, \\ 4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{d\zeta}{\partial t} = \Delta\zeta. \end{cases}$$

Vermöge der Definition der Grössen ξ, η, ζ gilt noch:

$$\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{d\zeta}{dz} = 0.$$

Um die Grenzbedingungen herzustellen, benutzen wir an einer Discontinuitätsfläche das Gleichungensystem:

$$\text{(VI)}\begin{cases} u = \frac{X}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}, & u' = \frac{X'}{k'} + \frac{K'}{4\pi}\frac{\partial X'}{\partial t}, \\ v = \frac{Y}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{\partial Y}{\partial t}, & v' = \frac{Y'}{k'} + \frac{K'}{4\pi}\frac{\partial Y'}{\partial t}, \\ w = \frac{Z}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{dZ}{\partial t}, & w' = \frac{Z'}{k'} + \frac{K'}{4\pi}\frac{\partial Z'}{\partial t}. \end{cases}$$

Setzt man:

$$X.\cos nx + Y\cos ny + Z\cos nz = M,$$
$$X'\cos nx + Y'\cos ny + Z'\cos nz = M',$$

so folgt aus (VI) wegen:

$$u\cos nx + v\cos ny + w\cos nz = u'\cos nx + v'\cos ny + w'\cos nz,$$

$$\left(\frac{1}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right)M = \left(\frac{1}{k'} + \frac{K'}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right)M',$$

oder, weil:

$$M = \xi \cos nx + \eta \cos ny + \zeta \cos nz - \frac{d\chi}{\partial n} e^{-\frac{4\pi t}{K}} \text{ ist,}$$

und:
$$\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{\partial \chi}{\partial n} e^{-\frac{4\pi t}{Kk}} = 0$$

ist, die neue Bedingung:

$$\left(\frac{1}{k} + \frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right)(\xi \cos nx + \eta \cos ny + \zeta \cos nz)$$
$$= \left(\frac{1}{k'} + \frac{K'}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right)(\xi' \cos nx + \eta' \cos ny + \zeta' \cos nz).$$

Wir werden sogleich nachweisen, dass dieser Bedingung nur durch:

$$\text{(VII)} \quad \begin{cases} \xi \cos nx + \eta \cos ny + \zeta \cos nz \\ = \xi' \cos nx + \eta' \cos ny + \zeta' \cos nz = 0 \end{cases}$$

genügt werden kann.

Die Gleichungen (IV) lassen sich auch in der Form schreiben:

$$4\pi\mu \frac{du}{\partial t} = \Delta X + \Delta \frac{\partial \chi}{\partial x} e^{-\frac{4\pi t}{Kk}} = \Delta\left(X + \frac{d\chi}{\partial x} e^{-\frac{4\pi t}{Kk}}\right) = \Delta \xi.$$

Es ist also:

$$\text{(VIII)} \quad \begin{cases} \xi = -\Sigma\mu\int \frac{du}{\partial t}\frac{1}{r}\, d\tau \text{ und ähnlich } \eta = -\Sigma\mu\int \frac{dv}{dt}\cdot\frac{1}{r}\cdot d\tau, \\ \zeta = -\Sigma\mu\int\frac{dw}{dt}\cdot\frac{1}{r}\cdot d\tau. \end{cases}$$

Dabei bezieht sich das Summenzeichen auf alle Medien, und $d\tau$ ist ein Volumendifferential. Nun hat zu gelten:

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{d\zeta}{dz} = 0.$$

Wir differenziren deshalb die Gleichungen (VIII) nach xyz, den Coordinaten des Punktes, wo der Werth des ξ durch das Integral angegeben ist. Diese Coordinaten kommen jedoch nur in r vor, und es kann in bekannter Weise die Differentiation mit entgegengesetztem Zeichen auf die in r vorkommende Integrationsvariable übertragen werden. Man hat so:

$$0 = \frac{d\xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{d\zeta}{dz}$$

$$= + \Sigma \mu \int \delta \tau \left(\frac{du}{\partial t} \frac{d}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{dv}{\partial t} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{dw}{\partial t} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right).$$

Durch particulare Integration findet man unter Berücksichtigung der Stromcontinuitätsgleichungen, dass:

$$\Sigma (\mu - \mu') \int \frac{df}{r} \left(\frac{du}{\partial t} \cos nx + \frac{dv}{\partial t} \cos ny + \frac{dw}{\partial t} \cos nz \right)$$

für jede Lage des Potentialpunktes Null sein muss. Dabei ist df ein Element der Grenzfläche, $\mu \mu'$ die entsprechenden magnetischen Permeabilitätscoëfficienten für zwei anstossende Medien. Dies ist nur möglich, wenn an jeder Grenzfläche gilt:

$$\frac{du}{\partial t} \cos nx + \frac{dv}{\partial t} \cos ny + \frac{dw}{\partial t} \cos nz = 0.$$

Ersetzt man u durch: $\frac{X}{k} + \frac{K}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t}$, so folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{k} + \frac{K}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \right) (X \cos nx + Y \cos ny + Z \cos nz) = 0.$$

Addirt man hierzu die identische Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{k} + \frac{K}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \chi}{\partial n} e^{-\frac{4\pi t}{Kk}} \right) = 0,$$

so folgt durch Addition sogleich:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{k} + \frac{K}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \right) (\xi \cos nx + \eta \cos ny + \zeta \cos nz) = 0,$$

eine Gleichung, die, weil sie jederzeit besteht, übergehen muss in:

(VII) $\qquad \xi \cos nx + \eta \cos ny + \zeta \cos nz = 0. \qquad$ q. e. d.

Wir wollen nun daran gehen, die physikalische Bedeutung der Grössen $\xi \eta \zeta$ und der Grössen $\chi e^{-4\pi t / Kk} = \psi$ zu erörtern.

Hat man die Gleichungen (V) gelöst, so folgt wegen $\xi = -\Sigma \mu \int (du / \partial t) . (1/r) d\tau$ für die Componente der totalen Kraft X vermöge der Definition des ξ:

$$X = -\frac{d\psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial t} \Sigma \mu \int \frac{u \, d\tau}{r} \text{ etc.}$$

Da $\Delta \chi e^{-\frac{4\pi t}{Kk}} = \Delta \psi = -\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right)$ besteht, und

für XYZ $4\pi f/K$, $4\pi g/K$, $4\pi h/K$ geschrieben werden kann, so ist:

$$K\Delta\psi = -4\pi\sigma, \text{ wenn für } \frac{df}{\partial x} + \frac{dg}{\partial y} + \frac{dh}{\partial z} \cdot \cdot \sigma$$

geschrieben wird.

Nehmen wir an, das electrostatische Potential P pflanze sich mit unendlich grosser Geschwindigkeit fort, oder es stelle sich sein zu einer gegebenen Dichtenvertheilung gehöriger Werth desselben augenblicklich her, sodass $K\Delta P = -4\pi\sigma$ besteht, so wird ψ mit P und die Grössen $\xi\eta\zeta$ mit den electrodynamischen Kraftcomponenten identisch. Um longitudinalen Wellen aus dem Wege zu gehen, werden wir später diese Annahme benutzen.

Dies ist jedoch nicht nothwendig. Wahrscheinlich pflanzen sich auch die electrostatischen Potentiale, die wir nur von der Gleichgewichtsseite her kennen, mit endlicher Geschwindigkeit ω fort. Supponiren wir mit Riemann für das electrostatische Potential die Form:

$$\Delta P = -\frac{4\pi\sigma}{K} + \frac{1}{\omega^2}\frac{d^2P}{\partial t^2},$$

eliminiren wir aus dieser Gleichung und aus $\Delta\psi = -4\pi\sigma/K$ die Grösse σ, so folgt:

$$\Delta(\psi - P) = -\frac{1}{\omega^2}\cdot\frac{d^2P}{\partial t^2}, \text{ und es wird } \psi = P + \frac{1}{4\pi\omega^2}\Sigma\int\frac{d^2P}{\partial t^2}\frac{d\tau}{r},$$

sodass die gesammte electromotorische Kraft ausdrückbar ist durch:

$$X = -\frac{\partial}{\partial t}\Sigma\mu\int\frac{u\,d\tau}{r} - \frac{dP}{\partial x} - \frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{\partial}{\partial x}\Sigma\int\frac{d^2P}{\partial t^2}\cdot\frac{d\tau}{r}.$$

Die electromotorische Kraftcomponente $-dF/dt$ ist also gegeben durch:

$$\frac{dF}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma\mu\int\frac{u\,d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{\partial}{\partial x}\Sigma\int\frac{\partial^2P}{\partial t^2}\cdot\frac{d\tau}{r},$$

und durch Anwendung des Laplace'schen Operationsymbols folgt:

$$\Delta F = -4\pi\mu u - \frac{1}{\omega^2}\frac{\partial^2 P}{\partial t\,dx},$$

eine Gleichung, welche für $\mu = 1$ der Form nach übereinstimmt mit der Gleichung von H. v. Helmholtz[1]):

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 572.

$$\varDelta F = -4\pi u + (1-k)\frac{d^2 P}{\partial t\, dx},$$

wenn $k - 1 = 1/\omega^2$ gesetzt wird, was $k \geqq 1$ fordert.

Für $\omega = \infty$ erhält man $\varDelta F = -4\pi\mu u$ etc. wie früher.

B. Anwendung der Formeln auf electrodynamische Schwingungen in einer Kugel.

Da, wie sich leicht nachweisen lässt, radiale Schwingungen nicht möglich sind, so soll der nächst einfache Fall, wo um eine Coordinatenaxe, die x-Axe, Symmetrie besteht, eingehender behandelt werden. Schwingungen allgemeinerer Art sollen bei einer anderen Gelegenheit erörtert werden. Wir integriren die Gleichungen (V) durch die Supposition:

$$\xi = e^{-nt}\left(\frac{d^2 S}{\partial y^2} + \frac{d^2 S}{\partial z^2}\right), \quad \eta = e^{nt}\frac{\partial^2 S}{\partial x\, dy}, \quad \zeta = e^{nt}\frac{d^2 S}{\partial x\, dy}.$$

Die Continuitätsbedingung $d\xi/dx + d\eta/dy + d\zeta/dz = 0$ ist hierdurch von selbst erfüllt. Für S ergibt sich dann die Gleichung:

$$4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}n + \frac{1}{k}\right)n S = \varDelta S.$$

Setzen wir S als Function des Abstandes r vom Centrum voraus, so folgt:

$$4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}n + \frac{1}{k}\right)n(Sr) = \frac{\partial^2}{\partial r^2}(Sr),$$

woraus folgt: $Sr = \sin mr$, wenn m der Gleichung:

(VIII) $$4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}n + \frac{1}{k}\right)n + m^2 = 0 \text{ genügt.}$$

Vermöge der Relationen:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(r) = \frac{f'(r)}{r} + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{f'(r)}{r}\right)\cdot\frac{x^2}{r},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial x} f(r) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{f'(r)}{r}\right)\cdot\frac{yx}{r}, \qquad \frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x} f(r) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{f'(r)}{r}\right)\cdot\frac{zx}{r},$$

sowie mit Rücksicht auf (VII) ergibt sich, $f(r) = \sin mr/r$ gesetzt, die Grenzbedingung $-2\,(f'(r))/r\,.\,x/r = 0$ oder:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\sin mr}{r}\right) = 0 \text{ für } r = R \ (R = \text{Kugelradius}).$$

Diese Bedingung lässt sich schreiben:

(IX) $$mR = \operatorname{tg}(mR).$$

Es sei ε eine Wurzel der Gleichung $\varepsilon = \operatorname{tg}\varepsilon$; die erste Wurzel ist kleiner als $\frac{1}{2}\pi$, die nächsten nähern sich dem Werthe $\frac{1}{2}\pi.(2p+1)$, wo p eine ganze Zahl bedeutet. Man kann also setzen $mR = \varepsilon$ oder $m = \varepsilon/R$, wo Gleichung (VIII) übergeht in:

(X) $$n^2 K\mu + \frac{4\pi\mu}{k} n + \frac{\varepsilon^2}{R^2} = 0,$$

oder: $$n = -\frac{2\pi}{Kk} \pm \sqrt{-1}\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{R^2 K\mu} - \frac{4\pi^2}{K^2 k^2}}.$$

Setzt man:

(XI) $$\frac{2\pi}{Kk} = \alpha, \quad \beta = \frac{2\pi}{\tau}\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{R^2 K\mu} - \frac{4\pi^2}{K^2 k^2}},$$

so bekommen wir für S:

(XII) $$S = \Sigma(A_{,}\sin\beta t + B_{,}\cos\beta t)\,e^{-\alpha t}\frac{\sin mr}{r}.$$

Die Summe bezieht sich auf alle Partialschwingungen, $A_{,}$, $B_{,}$ sind Constante.

Durch Differentiation kann man aus S ξ, η, ζ herleiten und bekommt so Werthe für die Kraftcomponenten electrodynamischen Ursprungs oder die ihnen proportionalen dielectrischen Verschiebungen.

Man kann sich die Frage vorlegen: wie gross muss der Kugelradius sein, damit die Periode der electrischen Eigenschwingungen von derselben Ordnung wird, wie die des grüngelben Lichtes etwa?

Aus (XI) folgt, wenn μ durch seinen Werth $(1+4\pi\varepsilon_0)/V^2$ ersetzt wird ($V =$ Lichtgeschwindigkeit im Vacuum), und λ die Wellenlänge der Schwingung im Vacuum bedeutet:

$$R = \frac{\varepsilon}{2\pi\sqrt{K(1+4\pi\varepsilon_0)}}\,\frac{\lambda}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{K^2k^2V^2}}}.$$

Ueber die Leitungsfähigkeit und die Dielectricitätsconstante brauchen wir keine aussergewöhnliche Annahme zu machen, um für den Kugelradius Werthe zu bekommen, die von derselben Grössenordnung ist, wie es die kinetische Gastheorie fordert.

Ist beispielsweise der specifische Widerstand der Kugelmasse auf Quecksilber $=1$ bezogen γ, so ist k im electromagnetischen Maasse (g cm sec) durch $10^5 . \gamma$, im electrostatischen durch $10^5 . \gamma / V^2 = 10^5 . \gamma / (3 . 10^{10})^2$ bestimmt.

Für ein Leitungsvermögen $\gamma = {}^1/_{50}$ etwa des Kupfers, für die Dielectricitätsconstante $K=2$, für $\lambda = 5 : 10^5$ (cm) (grüngelbes Licht), ergibt sich etwa:

$$R = 5 . \frac{\varepsilon}{\pi \sqrt{1 + 4 \pi \varepsilon_0}} \frac{1}{10^8} \text{ cm}; \quad \varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon.$$

Fällt also die Grundschwingung oder vielleicht auch eine der niedrigeren Partialschwingungen ins grüngelbe Licht, so ist der Kugelradius eine Grösse wie ein Milliontelmillimeter.

Für die Obertöne der Grundschwingung ergibt sich laut Formel (XI) eine Relation, die sich nach Einführung der auf das Vacuum bezogenen Wellenlänge λ schreiben lässt:

$$(\text{XI}_a) \qquad \lambda = \frac{a}{\sqrt{b \varepsilon^2 - c}}.$$

Dabei sind a, b, c Constante, ε die Wurzeln der Gleichung $\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon$. Entspricht die electromagnetische Lichttheorie der Wahrheit, so werden unter den Eigenschwingungen der sich überlassenen Molecüle, Phosphorescenz oder Fluorescenzschwingungen zu verstehen sein, wofern erstere durch Lichtschwingungen erregt werden. Eigenschwingungen durch electrische Ursachen, etwa Entladungen hervorgerufen, wären mit den Lichterscheinungen in Vacuumröhren zu identificiren. Letztere wären also Phosphorescenz- oder Fluorescenzerscheinungen, und keineswegs Glühphänomene, eine Anschauung, welche durch die Untersuchungen von Hrn. Eilhard Wiedemann sehr wahrscheinlich geworden ist. In diesem Falle würde Gleichung (XI_a) eine Beziehung zwischen den Spectrallinien eines Gases in Vacuumröhren bedeuten, wenn das Gas aus kugelförmigen Molecülen bestände.

Die Formel wäre dann etwa auf das einatomige Quecksilbergas anwendbar. Aber auch da liefert (XI_a) nicht alle Schwingungssorten, da wir in diesem Aufsatze nur die ein-

fachste Schwingungsart erörtert haben. Es wäre deshalb in Anbetracht der interessanten Balmer'schen Regel[1]) für die Wasserstofflinien lohnend, zu untersuchen, ob nicht andere Molecülformen, worunter auch eine Verkettung kugelförmiger oder anderer Atome gemeint ist, die erwähnte Regel ergeben.

Die electrodynamischen Eigenschwingungen erlöschen nach dem Gesetze $e^{-\alpha t}$, was bei denselben Annahmen über die Molecülmaterie ergeben würde:

$$e^{-\frac{2\pi \,.\, 3^2 \,.\, 10^{15}}{K\gamma} t} = e^{-\pi \,.\, 3^2 \,.\, 5 \,.\, 10^{16}\, t}.$$

Dies würde unendlich schnelles Ausklingen der Fluorescenzschwingungen bedeuten. Phosphorescenz wäre begreifbar, wenn die Grösse $K\gamma$, das Product aus specifischem Widerstand (Quecksilber $= 1$) und der Dielectricitätsconstante passend grosse Werthe erhielte. Da, wie wir später sehen werden, für durchsichtige Stoffe Kk sehr gross angenommen werden muss, so dürften bei solchen endliche Phosphorescenzdauern berechtigter sein, als bei undurchsichtigen Stoffen. Ueberhaupt wären solche bei leitenden Körpern am wenigsten zu erwarten. Ferner müssten alle Farben des Phosphorescenzspectrums mit demselben Dampfungsfactor abklingen. Mir ist nicht bekannt, ob Untersuchungen in dieser Richtung angestellt worden sind.

Die in (XII) vorkommenden Constanten A, B, lassen sich bestimmen, wenn zur Zeit $t = 0$ sowohl ξ, η, ζ, als auch $d\xi/\partial t$, $\partial\eta/\partial t$, $\partial\zeta/dt$ in der Form darstellbar sind.

$$t = 0 \begin{cases} \xi = -\left(\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) f(r), & \dfrac{\partial \xi}{\partial t} = -\left(\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \psi(r), \\ \eta = +\dfrac{\partial^2}{\partial x\, d y} f(r), & \dfrac{\partial \eta}{\partial t} = +\dfrac{\partial^2}{\partial x\, \partial y} \psi(r), \\ \zeta = \quad \dfrac{\partial^2}{\partial x\, \partial z} f(r), & \dfrac{\partial \zeta}{\partial t} = \quad \dfrac{\partial^2}{\partial x\, \partial z} \psi(r). \end{cases}$$

Dann ist für $t = 0$ $S = f(r)$; $\partial S/\partial t = \psi(r)$ als gegeben zu betrachten. Doch müssen diese Functionen $f(r)$, resp. $\psi(r)$ so beschaffen sein, dass für $r = R$ die Grenzbedingung

1) Balmer, Wied. Ann. **25.** p. 80. 1885.

(VII) erfüllt wird, eine Forderung, die auf das Verschwinden von $\partial f(r)/\partial r$ und $d\psi(r)/\partial r$ für $r = R$ hinausläuft.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so convergirt die Sinusreihe (XII) nur für $r < R$, nicht mehr aber für $r = R$. Dies tritt beispielsweise ein, wenn zur Zeit $t = 0$ sowohl ξ als $d\xi/\partial t$ in der Kugel bis hart an ihre Oberfläche constant sind, dagegen $\eta = \zeta = d\zeta/\partial t = \partial\eta/\partial t = 0$ ist.

In diesem Falle hat man für $f(r)$, $\psi(r)$ zu schreiben $c_1 r^2$, resp. $c_2 r^2$, wobei c_1 und c_2 Constante bedeuten.

Die Constanten A_ϵ B_ϵ bestimmen sich in ähnlicher Weise wie bei Fourier'schen Sinusreihen, die nach den Sinusen geradzahliger Vielfacher des Bogens aufsteigen, und zwar hat man für $t = 0$:

$$r.f(r) = \Sigma \sin\frac{\varepsilon r}{R}\cdot B_\epsilon \quad \text{und} \quad \psi(r).r = \Sigma \sin\frac{\varepsilon r}{R}(\beta_\epsilon A_\epsilon - \alpha_\epsilon B_\epsilon).$$

wobei $mR = \varepsilon$, $\varepsilon = \operatorname{tg}\varepsilon$ gilt; β_ϵ und α_ϵ sind zur Wurzel ε gehörige Werthe des α und β.

Man beweist leicht, dass, wenn $\varepsilon = \operatorname{tg}\varepsilon$ und $\varepsilon = mR$ besteht, die Gleichungen gelten:

$$\int_0^R \sin\frac{\varepsilon r}{R}\sin\frac{\varepsilon_1 r}{R}\cdot dr = 0 \quad \text{und} \quad \int_0^R \partial r \sin\frac{\varepsilon r}{R}\sin\frac{\varepsilon r}{R} = \tfrac{1}{2} R \sin^2\varepsilon.$$

Damit folgt:

$$B_\epsilon = \frac{2}{R\sin^2\varepsilon}\cdot\int_0^R f(r).r.\sin\frac{\varepsilon r}{R}\,\partial r,$$

$$\beta_\epsilon A - \alpha_\epsilon . B = \frac{2}{R\sin^2\varepsilon}\cdot\int_0^R \psi(r).r.\sin\frac{\varepsilon r}{R}\cdot dr.$$

Die Intensität einer Partialschwingung ist dann durch $B_\epsilon^2 + A_\epsilon^2$ gegeben.

Im einfachsten Falle $f(r) = cr^2$, $\psi(r) = c_1 r^2$ wird ein und das andere Integral mit $\sin\varepsilon . R^4/\varepsilon^2$, deshalb B_ϵ und A_ϵ mit $4R^3/(\sin\varepsilon.\varepsilon^2)$, also wegen $\varepsilon = mR$ mit $R/\sin mR . 1/m^2$ proportionirt. Da die meisten Wurzeln von $\varepsilon = \operatorname{tg}\varepsilon$ in der Form $\varepsilon = (2g + \varepsilon)/\tfrac{1}{2}\pi$ geschrieben werden können, wo g eine ganze Zahl bedeutet, so nehmen die Amplituden der Partialschwingungen mit dem Quadrate der ungeraden Zahlen, die Intensitäten mit deren vierten Potenzen ab.

C. Dispersionstheorie.

Zu derselben gelangt man unter der Voraussetzung, dass die Lichtschwingungen durch diejenigen Kraftcomponenten (oder die ihnen proportionalen dielectrischen Verschiebungen) electrodynamischen Ursprungs gegeben sind, welche von den Stromschwankungen des intramolecularen Aethers herrühren. Wir heissen sie an einer Aetherstelle ξ_e, η_e, ζ_e, dagegen die von den Stromschwankungen im Molecül herrührenden Antheile ebendaselbst ξ_m', η_m', ζ_m'. Da für den Aether die Relation:

$$\frac{d^2 \xi}{\partial t^2} = V^2 \Delta \xi \text{ etc.}$$

besteht und $\xi = \xi_e + \xi_m'$ etc. gilt, und $\Delta \xi_m' = \Delta \eta_m' = \Delta \zeta_m' = 0$ ist, weil ξ_m' η_m' ζ_m' durch Massenpotentiale darstellbar sind, so hat man für den Aether:

$$\frac{d^2 \xi_e}{d t^2} - V^2 . \Delta \xi_e + \frac{\partial^2 \xi_m'}{\partial t^2} = 0.$$

Diese Gleichungen im Verein mit denen, welche für die Molecüle aufgestellt werden, können unter bestimmten Annahmen über die geometrische Lagerung der Molecüle streng integrirt gedacht werden. Die Integration wird neben Schwingungen, die sich durch das Medium fortpflanzen, auch noch secundäre Fluorescenzschwingungen ergeben müssen. Wir nehmen also an, dass sich linear polarisirte Wellen mit einer in die x-Axe fallenden Schwingungsrichtung längs der z-Axe fortpflanzen können. Es bedeute $\overline{\xi}$ einen Mittelwerth des ξ_e, und dieser Mittelwerth sei das Maass für die Schwingungsexcursion der sich fortpflanzenden Lichtwelle. Desgleichen bedeute $\overline{\xi}_m$ einen Mittelwerth der von den Molecülen herstammenden Kräfte. Die Mittelwerthe sollen aus einem Volumen hergeleitet sein, dessen Dimensionen gegen die Länge der Lichtwelle klein ist, aber viele Molecüle umfasst. Die Gleichung für den Aether lautet dann:

$$\frac{d^2 \overline{\xi}}{\partial t^2} - V^2 \cdot \frac{d^2 \overline{\xi}}{\partial z^2} + \frac{d^2 \overline{\xi}_m}{\partial t^2} = 0.$$

Für die Erklärung der Dispersion ist es mithin wesentliche Bedingung, dass die von den Molecülen im

Aether erregten Kräfte sich nicht etwa auf Null reduciren. Dass letzteres nicht eintritt, lässt sich leicht beweisen, wenn die Molecüle kugelförmig sind; gleichzeitig ist zu ersehen, inwiefern die Grösse und Lage derselben ins Spiel tritt.

Die Stromstärkeänderungen im Molecül, also du/dt, $dv/\partial t$, $dw/\partial t$ lassen sich im Symmetriefalle durch Differenziation aus einer Grösse σ herleiten, die nur von der Entfernung vom Kugelmittelpunkt abhängt. Es sei für eine Partialschwingung $\sigma = (\sin m\tau/r) . f(t)$ und:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{d^2\sigma}{\partial y^2} - \frac{d^2\sigma}{dz^2} \quad \frac{dv}{\partial t} = \frac{d^2\sigma}{dx\,dy} \quad \frac{dw}{dt} = \frac{d^2\sigma}{dx\,dz}.$$

Dann ist in einem Punkte $x'y'z'$ des Aethers der von einem Molecül herrührende Kraftantheil gegeben durch:

$$\xi'_n = -\int \frac{du}{dt} \cdot d\tau \cdot \frac{1}{r} = \int \left(\frac{d^2\sigma}{dy^2} + \frac{d^2\sigma}{dz^2}\right) \frac{d\tau}{r}.$$

Nun ist: $\displaystyle\int \frac{d^2\sigma}{dy^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot d\tau = \int \frac{d\sigma}{\partial y} \cos ny \frac{1}{r} dw - \int \frac{d\sigma}{\partial y} \frac{d}{dy}\left(\frac{1}{r}\right) d\tau.$

An der Molecüloberfläche ist wegen:

$$\frac{du}{dt} \cos nx + \frac{dv}{\partial t} \cos ny + \frac{dw}{\partial t} \cos nz = 0,$$

die Grösse $d\sigma/dr$, also auch $d\sigma/dy = 0$.

Ferner ist: $\displaystyle\frac{d}{dy}\left(\frac{1}{r}\right) = -\frac{d}{dy'}\left(\frac{1}{r}\right).$

Daraus folgt: $\displaystyle\int \frac{d^2\sigma}{dy^2} \cdot \frac{d\tau}{r} = \frac{\partial}{\partial y'} \int \frac{d\sigma}{dy} \cdot \frac{d\tau}{r}.$

Ferner ist: $\displaystyle\int \frac{d\sigma}{dy} \cdot \frac{1}{r} d\tau = \int \sigma \cos ny \frac{1}{r} dw - \int \sigma \frac{d}{dy}\left(\frac{1}{r}\right) d\tau$

$$= \sigma_0 \int \frac{\cos ny\, dw}{r} + \frac{\partial}{\partial y'} \int \frac{\sigma\, d\tau}{\tau},$$

σ_0 ist dabei der Werth des σ an der Kugeloberfläche, folglich mit $\sin(mR/R)\,(f(t))$ gleich. Nun ist, weil σ blos von der Entfernung vom Kugelmittelpunkte ϱ abhängt:

$$\int \frac{\sigma\, d\tau}{r} = \frac{1}{r} \int_0^R \frac{\sin m\varrho}{\varrho} 4\varrho^2 \pi\, d\varrho = 0,$$

wenn die Integration ausgeführt und die Relation $\operatorname{tg} mR = mR$ berücksichtigt wird:

Ferner ist:

$$\int \frac{\cos ny\, dw}{r} = \int \frac{d}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right) d\tau = -\frac{d}{\partial y'}\int \frac{d\tau}{r} = -\frac{d}{\partial y'}\left(\frac{1}{r}\right)\cdot\frac{4R^3\pi}{3}.$$

Stellt demnach r die Entfernung des Kugelcentrums von einem Aetherpunkte $x'y'z'$ vor, so ist:

$$\int \frac{d\sigma}{\partial y}\cdot\frac{1}{r}\, d\tau = -\sigma_0 \frac{d}{dy'}\left(\frac{1}{r}\right)\cdot\frac{4R^3\pi}{3}.$$

$$\text{(XIII)}\quad \begin{cases} \xi_m' = -\sigma_0\cdot\frac{4R^3\pi}{3} f(t)\cdot\left(\frac{d^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right) \text{ und ähnlich:} \\ \eta_m' = \quad \sigma_0\cdot\frac{4R^3\pi}{3} f(t)\cdot\frac{d^2}{\partial x'\, dy'}\left(\frac{1}{r}\right), \\ \zeta_m' = \quad \sigma_0\cdot\frac{4R^3\pi}{3} f(t)\cdot\frac{\partial^2}{\partial x'\, dz'}\left(\frac{1}{r}\right). \end{cases}$$

Die Wirkung des Molecüls auf einen Aetherpunkt verschwindet mithin **nicht** und ist neben Grössen, die von der Dimension des Molecüls und der Ordnungszahl der Partialschwingung abhängen, nur noch an die Entfernung dieses Punktes vom Kugelcentrum gebunden. Wir wollen nun die Wirkungen der Stromschwankungen in einem Molecül auf einen Punkt seines Inneren als gegeben betrachten und hiervon die Wirkung in einem Aetherpunkt $x'y'z'$ deduciren. Erstere heisse $\xi_m\ \eta_m\ \zeta_m$, letztere $\xi_m'\ \eta_m'\ \zeta_m'$.

Diese Grössen $\xi_m\ \eta_m\ \zeta_m$ werden sich dann für einen Punkt des Molecüls aus einer Grösse S mittelst eines Differentiationsprocesses herleiten lassen; dieselbe ist durch:

$$S = \Sigma \frac{\sin mr}{r}\cdot\frac{R}{\sin mR}\,\psi_\iota(t)$$

darstellbar, wenn sich die Summe auf die einzelnen Partialschwingungen bezieht. Da der Werth dieser Kräfte innerhalb und ausserhalb des Molecüls durch dieselben Stromschwankungen im Molecül bedingt ist, so wird sich der Werth des $\xi_m = \xi_m'$ an einer Aetherstelle von einem Werthe desselben an einer Stelle des Molecüls nur durch einen von der Lage beider Punkte abhängigen Factor, nicht aber durch die ihnen anhängende Zeitfunction unterscheiden. Denn die

Grössen $\xi_m\ \eta_m\ \zeta_m$ gehen als Massenpotentiale continuirlich durch die Grenzfläche hindurch. Um somit aus dem für einen Molecülpunkt gegebenen Ausdrucke des:

$$S = \sum \frac{\sin m r}{r} \cdot \frac{R}{\sin m R}\, \psi_t(t)$$

den Werth des S an einer Aetherstelle $x' y' z'$ herzuleiten, verbinden wir den Aetherpunkt $x' y' z'$ mit dem Kugelcentrum durch einen Radius. Gehört zu $x' y' z'$ die Grösse ξ_m', und bezieht sich der Index „0" auf die Kugeloberfläche, so folgt aus (XIII) für den von einer Partialschwingung herrührenden Antheil im Aether:

$$\frac{\xi_m'}{\xi_m^{(0)}} = \frac{\left(\frac{d^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right)}{\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right)\right]_{r=R}},$$

also $$\xi_m' = \xi_m^{(0)}\left(\frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right) \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{d^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right)\right]_{r=R}}.$$

Nun ist $\xi_m^{(0)}$ gegeben durch:

$$-\left(\frac{d^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{\sin m r}{r}\right) \cdot \frac{R}{\sin m R}\, \psi_t(t)\ {}_{r=R}, \qquad \text{somit:}$$

$$\xi_m' = -\left(\frac{d^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right) \cdot \left[\frac{+\left(\frac{d^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\frac{\sin m r}{r} \cdot \frac{R}{\sin m R}}{\left(\frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)\left(\frac{1}{r}\right)}\right]_{r=R} \psi_t(t).$$

Im eingeklammerten Ausdrucke ist die Differentiation auszuführen und $r = R$ zu setzen. Führt man die angedeutete Operation aus, so ergibt sich:

$$\xi_m' = \frac{R}{r^3}\, \varepsilon^2\, \psi_t(t)\left(\frac{y'^2}{r^2} + \frac{z'^2}{r^2}\right);$$

$y'/r'\ z'/r$ sind Richtungscosinusse des Radius.

Daraus folgt unmittelbar, dass der Mittelwerth aller Einwirkungen der Molecüle auf die Aethertheilchen sich in der Form darstellen lässt:

$$\bar{\xi}_m = \sum \varepsilon^2\, \psi_t(t)\, A_t\, R;$$

dabei ist A_t eine wesentlich positive, von der Lage und Grösse der Molecüle abhängige Grösse.

Für den Aether besteht demnach die Gleichung:

(XIV) $$\frac{d^2\xi}{\partial t^2} - V^2 \frac{d^2\xi}{\partial z^2} + \Sigma R A_\iota \varepsilon^2 . \frac{d^2\psi_\iota}{\partial t^2} = 0.$$

Die Grösse A_ι ist selbstverständlich der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit, also dem specifischen Gewichte des Mediums proportionirt.

Gehen wir nun zu den Schwingungsgleichungen des Molecüls über. Nennt man die von der Wirkung der Nachbarmolecüle und des Aethers herstammende Kraft XYZ, und ist das Molecül gegen eine Wellenlänge sehr klein, so wird in seinem Bereiche XYZ als constant angenommen werden dürfen und somit nur von der Zeit abhängen. Allerdings ist diese Unabhängigkeit des XYZ von den Coordinaten keine absolute, da sich XYZ zu derselben Zeit ändern wird, wenn wir uns an andere Stellen einer Lichtwelle begeben, es wird also XYZ auch von z abhängen, wenn die Welle in der Richtung der z-Axe fortschreitet. Die Kräfte XYZ lassen sich dann durch Differentiation aus einer Grösse S_1 herleiten, sodass:

$$X = -\frac{d^2 S_1}{\partial y^2} - \frac{d^2 S_1}{\partial z^2}; \quad Y = \frac{d^2 S_1}{\partial x \partial y}; \quad Z = \frac{d^2 S_1}{\partial x \partial z} \text{ besteht.}$$

S_1 selbst wird man durch eine Sinusreihe von der Form darstellen können:

$$S_1 = \Sigma \frac{\sin m r}{r} \cdot \Psi_\iota(t).$$

Führt man nun in die Schwingungsgleichung eines Molecüls:

$$4\pi\mu \left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\frac{dS}{\partial t} = \Delta S$$

für S seine Summanden[1]):

$$\Sigma \frac{\sin m r}{r} \Psi_\iota(t) + \Sigma \frac{\sin m r}{r} \cdot \frac{R}{\sin m R} \psi_\iota(t)$$

ein, so erhält man ebensoviel Gleichungen, als Partialschwingungen existiren. Sie lauten:

$$0 = 4\pi\mu \left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right)\left[\frac{R}{\sin m R}\frac{\partial \psi_\iota(t)}{\partial t}\right]$$
$$+ 4\pi\mu\left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right]\frac{d\Psi_\iota}{\partial t} + \frac{R}{\sin m R} \cdot m^2 \psi_\iota(t).$$

1) Der zweite Summand rührt von Stromschwankungen im Molecül her, der erste von ausserhalb desselben befindlichen Strömen, wodurch $\Delta S_1 = 0$ wird.

Die äussere Einwirkung setzt sich aus der der Aethertheilchen und der der Nachbarmolecüle zusammen. Letztere werden sich, insofern sie auf unser Molecül überhaupt einwirken, in denselben Zuständen wie dieses selbst befinden. Es wird also $\Psi_{\epsilon}(t)$ aus einem ersten Theile bestehen, der wie oben durch $R A_{\epsilon}' . \varepsilon^2 \psi_{\epsilon}(t)$ ausgedrückt werden kann. Andererseits wird die Einwirkung der Aethertheilchen durch einen Ausdruck gegeben sein, der im Molecül constant ist und zu dem obigen Mittelwerthe $\bar{\xi}$ in einem constanten, von der Molecülgrösse unabhängigen Verhältnisse steht. Zerlegt man den zu diesem Werthe $\bar{\xi}$ gehörigen Werth des S, der von der Form Cr^2 sein muss, in eine Sinusreihe, so wird der daher stammende Antheil des $\Psi_{\epsilon}(t)$ gegeben sein durch das Product einer Grösse a_{ϵ} und eines Zeitfactors, und zwar genau desselben, der auch in $\bar{\xi}$ vorkommt.

Dabei ist a_{ϵ} laut obigen Erörterungen (zum Schlusse des Absatzes B) mit $4R^3/(\sin \varepsilon . \varepsilon^2)$ proportional, kann also durch $b_{\epsilon} . R^3/(\sin \varepsilon . \varepsilon^2)$ ersetzt werden.

Es ist also für $\Psi_{\epsilon}(t)$ zu setzen:

$$R . A_{\epsilon}' . \varepsilon^2 \psi_{\epsilon}(t) + \frac{b_{\epsilon} . R^3}{\sin \varepsilon . \varepsilon^2} \bar{\xi},$$

wobei b_{ϵ} von der Molecülgrösse nicht abhängt.

Die Schwingungsgleichungen für das Molecül lauten infolge dessen:

$$\text{XV)} \quad \begin{cases} 0 = 4\pi\mu \left(\frac{K}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right) \frac{\partial \psi_{\epsilon}(t)}{\partial t} \left[\frac{R}{\sin mR} + R A_{\epsilon}' \varepsilon^2\right] + \frac{R}{\sin mR} m^2 \psi_{\epsilon}(t) \\ \qquad + 4\pi\mu \left[\frac{K}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right] \left[\frac{b_{\epsilon} . R^3}{\sin mR} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d\bar{\xi}}{\partial t}\right]. \end{cases}$$

Die Gleichungen (XIV) und (XV)[1]) sind die weiter zu behandelnden Dispersionsgleichungen. Wir wollen zuvörderst durchsichtige Medien behandeln, setzen also $k = \infty$. Dann hat man statt (XV) zu schreiben:

$$\text{(XV')} \quad \begin{cases} 4\pi\mu \left(\frac{K}{4\pi}\right) \left(\frac{R}{\sin mR} + R A_{\epsilon}' . \varepsilon^2\right) \frac{d^2 \psi_{\epsilon}}{\partial t^2} + \frac{R}{\sin mR} m^2 \psi_{\epsilon}(t) \\ \qquad + 4\pi\mu \frac{K}{4\pi} b_{\epsilon} \cdot \frac{R^3}{\sin mR} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d^2 \bar{\xi}}{\partial t^2} = 0. \end{cases}$$

1) Beide Gleichungen können mit weit weniger Mühe angesetzt werden, wenn es sich nicht um Feststellung des Einflusses der Molecülradien, sondern blos um die Form dieser Hauptgleichungen handelt.

Gl. (XIV) und (XV') werden befriedigt durch die Annahmen:

$$\psi_\iota(t) = B_\iota e^{nit + ni\beta z} \quad \text{und} \quad \overline{\xi} = B \,.\, \epsilon^{nit + ni\beta z}.$$

Es ist dabei:

$$B(n^2 - V^2 n^2 \beta^2) + \Sigma R A_\iota B_\iota \varepsilon^2 n^2 = 0. \tag{14}$$

$$\left\{ \begin{aligned} &- \left\{ K\mu \left(\frac{R}{\sin mR} + R A_\iota' \,.\, \varepsilon^2 \right) n^2 - \frac{R}{\sin mR} m^2 \right\} B_\iota \\ &\qquad - K\mu \,.\, b_\iota \,.\, \frac{R^3}{\sin mR} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot n^2 \,.\, B = 0. \end{aligned} \right. \tag{15}$$

Das aus (15) bestimmte B_ι wurde in (14) eingeführt.

Bedenkt man, dass $V^2\beta^2$ das Quadrat des Brechungsindex, also N^2 bedeutet, so folgt:

$$N^2 - 1 = \frac{\Sigma R A_\iota b_\iota \,.\, K\mu \,.\, R^3 \,.\, n^2}{\sin mR \left[m^2 \cdot \frac{R}{\sin mR} - K\mu \left(\frac{R}{\sin mR} + R A_\iota' \varepsilon^2 \right) n^2 \right]}.$$

Die Eigenschwingungen des isolirten Molecüls bekommen wir aus (15), wenn die äussere Erregung, also $B = 0$ gesetzt und gleichzeitig das von der Wirkung der Nachbarmolecüle herrührende Glied A_ι' vernachlässigt wird. Man bekommt so $m^2 = K\mu\, n_\iota^2$, wenn durch n_ι die mit 2π multiplicirte Schwingungszahl des Molecüls bezeichnet wird.

Führen wir noch statt der Schwingungszahlen des durchgehenden Lichtes, sowie jener der Eigenschwingungen die auf das Vacuum bezogenen Lichtwellenlängen λ und λ_ι ein, setzen $A_\iota b_\iota \,.\, R^3 = c_\iota \quad 1 + A_\iota' \varepsilon^2 \sin mR = d_\iota$, so folgt die Dispersionsformel:

$$N^2 - 1 = \Sigma \frac{c_\iota \lambda_\iota^2}{\lambda^2 - \lambda_\iota^2 d_\iota}. \tag{XVI}$$

Die Dispersionsformel erklärt das anomale Verhalten in der Nähe eines stark absorbirten Streifens, stimmt übrigens mit der Ketteler'schen Dispersionsformel für durchsichtige Medien überein und bedarf deshalb keiner weiteren Prüfung, da sich Hr. Ketteler dieser Mühe mehrfach unterzogen hat.

λ_ι ist, wie nochmals betont werden soll, die Wellenlänge der Eigenschwingung eines einzelnen isolirt gedachten Molecüls. Es ist leicht nachweisbar, dass „$\lambda_\iota^2 \,.\, d_\iota$" die Wellenlänge der Schwingungen eines Molecüls bedeutet, das unter dem eigenen Einflusse, sowie desjenigen gleichartiger Nachbarmolecüle, nur nicht unter dem des Aethers schwingt.

Diese Grösse $\lambda_\iota^2 d$ ist es, die in Ketteler's Formel unter der Bezeichnung λ_m^2 vorkommt.

A_ι und A_ι' sind mit dem specifischen Gewichte ϱ proportionale Grössen. Für Licht bestimmter Sorte ist somit die brechende Kraft $N^2 - 1$ darstellbar durch die Form:

$$(\mathrm{XVI}_{(a)}) \qquad \frac{N^2-1}{\varrho} = \Sigma \frac{M_\iota}{N_\iota - P_\iota \cdot \varrho},$$

wobei $M_\iota N_\iota P_\iota$ positive, von der Farbe abhängige Grössen bedeuten.

In neuerer Zeit hat man vielfach die von Lorenz herstammende Relation $(N^2 - 1)/(N^2 + 2)\varrho$ = Const. oder $N^2 - 1 = (3 . C . \varrho)/(1 - C\varrho)$ geprüft und innerhalb gewisser Grenzen als richtig befunden. Der Ausdruck ($\mathrm{XVI}_{(a)}$) stimmt mit dem Lorenz'schen der Form nach überein, wenn man sich auf ein Summenglied beschränkt, enthält aber eine arbiträre Constante mehr, da sich aus unserer Theorie die Relation $3 M_\iota : P_\iota = N_\iota / P_\iota$ nicht herleiten lässt. Die Anwendung von (XVI_a) auf Versuchsresultate müsste also noch genauere Resultate geben, als die Lorenz'sche Formel.

Wir wenden (XVI) noch auf Gase an. Dieselben sollen aus Molecülen bestehen, die voneinander so weit abstehen, dass der einem derselben zugehörige freie Aetherraum gegen das Molecularvolumen verschwindet. Bedeutet r den Abstand eines Aetherpunktes von einem Molecülcentrum, $\alpha\beta\gamma$ die Richtungscosinus des Radius, auf dem dieser Punkt liegt, so ist dem früheren zufolge die vom Molecül erzeugte Kraft in diesem Aetherpunkte:

$$\xi_m' = \frac{R}{r^3} \varepsilon^2 \psi_\iota(t)\,(1 - \alpha^2).$$

Da sie mit der Entfernung vom Centrum rasch abnimmt, so bilden wir einfachheitshalber den Mittelwerth $\overline{\xi_m}$ derart, dass wir ξ_m' mit dem Volumendifferential $2 r^2 \pi\, dr\, d\varphi \sin\varphi$ multipliciren, nach r von $r = R$ bis $r = \delta$ integriren, wobei δ den halben Abstand zweier Molecülcentren bedeutet. Ist dieser das Fünf- bis Zehnfache des Radius, so können wir δ auch ∞ setzen. Das gewonnene Integral dividiren wir durch den einem Molecül zugehörigen Aetherraum, d. h. wir multipli-

ciren es durch die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl der Molecüle ϑ. So folgt:

$$\bar{\xi}_m = \vartheta R \varepsilon^2 \psi_\epsilon(t) \int_0^\pi d\gamma \int_R^\infty \frac{dr}{r^3} \cdot 2 r^2 \pi \sin\varphi \sin^2\varphi; \quad \alpha^2 = \cos^2\varphi,$$

$$\text{oder } \bar{\xi}_m = \frac{8\pi}{3} \vartheta \,.\, \varepsilon^2 \,.\, \psi_\epsilon(t) = \varepsilon^2 \,.\, \psi_\epsilon(t) A_\epsilon R.$$

Es ist also c_ϵ mit R^2 proportional, und es folgt:

$$\frac{N^2-1}{R^2} = \Sigma \frac{p_\epsilon \lambda_\epsilon^2}{\lambda^2 - \lambda_\epsilon^2 \,.\, d\varepsilon},$$

wo p_ϵ von R nicht abhängt.

Für $d_\epsilon = 1 + A_\epsilon' \varepsilon^2 \sin\varepsilon$ darf 1 geschrieben werden, weil bei Gasen, das ist bei weiter vertheilten Molecülen der Einfluss der Nachbarmolecüle auf eines derselben zurücktritt. Ferner ist $\lambda_\epsilon = \tau_\epsilon V$ und:

$$n_\epsilon = \frac{2\pi V}{\lambda_\epsilon} = \frac{m}{\sqrt{K\mu}} = \frac{\varepsilon}{R\sqrt{K\mu}}, \qquad \lambda_\epsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon} \cdot R \cdot \sqrt{K(1+4\pi\varepsilon_0)},$$

d. h. λ_ϵ mit R proportional.

Andererseits lehrt die Gastheorie, dass die mittlere Weglänge l im verkehrten Verhältnisse zu R^2 steht, und somit gilt für ein Gas:

$$(N^2-1)\, l = \Sigma \frac{q}{l \,.\, q_0 - 1}.$$

Dabei sind q, q_0 blos von der Farbe und der Dielectricitätsconstante der Molecülmasse abhängig. Für Gase (mit annähernd gleicher Dielectricitätsconstante der Molecülmasse) nimmt demnach der Brechungsindex ab, wenn die Weglänge zunimmt, eine Relation, auf die schon Stefan aufmerksam gemacht hat. Das Product aus brechender Kraft und Weglänge nimmt laut der Formel zu, wenn letztere abnimmt. Dieses Verhalten zeigen in der That sechs von acht Gasen, die in Stefan's Abhandlung angeführt werden. Worin die Ausnahmestellung der zwei Gase (Sumpfgas und Stickoxydul) zu suchen ist, lässt sich bei der Unsicherheit der Weglängenwerthe vorderhand nicht entscheiden.

Behufs Integration der allgemeinen Formeln (XV) und

(XIV) führen wir andere bequemere Bezeichnungen ein. Es sei:

$$R A_i . \varepsilon^2 = p_i; \quad a_i = \frac{4\pi}{Kk}; \quad c_i = \frac{m^2}{K\mu\,(1 + A_i'\,\varepsilon^2 \sin \varepsilon)};$$

$$d_i = \frac{b_i}{m^2\,(1 + A_i'\,\varepsilon^2 \sin \varepsilon)}; \quad f_i = \frac{4\pi}{Kk}\frac{b_i}{m^2\,(1 + A_i'\,\varepsilon^2 \sin \varepsilon)}.$$

Dann hat man für den Aether:

$$\frac{d^2 \xi}{\partial t^2} - {}^2V \frac{d^2 \xi}{\partial z^2} + \Sigma p_i \frac{d^2 \psi_i}{\partial t^2} = 0,$$

und für das Molecül:

$$\frac{d^2 \psi_i}{\partial t^2} + \frac{d \psi_i}{\partial t} a_i + c_i \psi + d_i \cdot \frac{d^2 \xi}{dt^2} + f_i \frac{d \xi}{\partial t} = 0.$$

Wir setzen: $\psi_i = B_i\, e^{i\,(nt + n\beta z)}$, $\xi = B\, e^{ni\,(t + \beta z)}$.

Dann folgt: $(1 - V^2 \beta^2)\, B + \Sigma B_i p_i = 0,$

$$B_i\,(c_i - n^2 + n i a_i) - B\,[d_i . n^2 - f_i n i] = 0$$

und hieraus:

$$V^2 \beta^2 = 1 + \sum \frac{p_i\,(d_i n^2 - f_i . n i)}{c_i - n^2 + i . n a_i}$$

$$= 1 + \sum \frac{p_i}{(c_i - n^2)^2 + (n a_i)^2} \cdot [d_i n^2 - f_i n i]\,[c_i - n^2 - i . n a_i].$$

Wir setzen $\beta = \beta_0 + \beta_1 i$ und erhalten so:

$$V^2 (\beta_0^2 - \beta_1^2) = 1 + \sum \frac{p_i n^2}{(c_i - n^2)^2 + (n a_i)^2}\,[d_i (c_i - n^2) - f_i a_i] \cdots$$

$$2\, V^2 \beta_0 \beta_1 = -\, n \sum \frac{p_i}{(c_i - n^2)^2 + (n a_i)^2} \cdot [f_i (c_i - n^2) + a_i d_i n^2].$$

Weil nun $a_i d_i = f_i$ ist, so lautet letztere Formel:

$$2\, V^2 \beta_0 . \beta_1 = -\, n \sum \frac{p_i . f_i . c_i}{(c_i - n^2)^2 + (n a_i)^2}.$$

Die gewöhnlichen absorbirenden Medien sind auf einige Wellenlängen hin im gewöhnlichen Sinne des Wortes durchsichtig. Da nun absolute Durchsichtigkeit an $4\pi / Kk = 0$ geknüpft ist, so können wir für die absorbirenden Medien $4\pi / Kk$ als Grösse erster Ordnung der Kleinheit betrachten, deshalb $f_i a_i$ als von der Ordnung $(4\pi / Kk)^2$ vernachlässigen. So erhalten wir:

$$V^2 . \beta_0^2 = N^2 = 1 + \sum \frac{p_\varepsilon . n^2 . d_\varepsilon (c_\varepsilon - n^2)}{(c_\varepsilon - n^2)^2 + (n a_\varepsilon)^2} + (V \beta_1)^2,$$

$$2 V \beta_0 . V \beta_1 = - n \sum \frac{p_\varepsilon c_\varepsilon f_\varepsilon}{(c_\varepsilon - n^2)^2 + (n a_\varepsilon)^2},$$

$\gamma = - V \beta_1$ ist dann der Extinctionsfactor, der sich nach dem Typus $e^{-\gamma z} \sin n (t - z/v)$ fortpflanzenden Wellen.

Führt man für $n \ldots 2\pi V/\lambda$, für $c_\varepsilon = m^2/K\mu(1 + A_\varepsilon' \sin\varepsilon . \varepsilon^2)$ die Grösse $(2\pi V/\lambda_\varepsilon)^2$ ein, wobei λ_ε die Wellenlänge der Eigenschwingung eines Molecüls bedeutet, das ohne Dämpfung unter dem Einflusse der Nachbarmolecüle schwingt, so erhält man für den Brechungsindex die Relation:

$$\text{(XVII)} \qquad N^2 - 1 - \gamma^2 = \sum \frac{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2) M_\varepsilon}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2)^2 + g_\varepsilon^2 \lambda^2},$$

wobei M_ε und g_ε Constante bedeuten. Dagegen ergibt sich für den Extinctionsfactor γ die Relation:

$$\text{(18)} \qquad 2 N \gamma = \sum \frac{\lambda^3 M_\varepsilon'}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2)^2 + g_\varepsilon \lambda^2}.$$

M_ε' ist wieder eine Constante.

M_ε, g_ε^2, M_ε' lassen sich durch a_ε, c_ε etc. ausdrücken. So findet man $M_\varepsilon' = M_\varepsilon . (1/2\pi V) a_\varepsilon$, oder, weil $g_\varepsilon^2 = a_\varepsilon^2 . \lambda_\varepsilon^4 / (2\pi V)^2$ ist:

$$M_\varepsilon' = \frac{M_\varepsilon . g_\varepsilon}{\lambda_\varepsilon^2}.$$

Hiermit geht (18) über in:

$$\text{(XVIII)} \qquad 2 N \gamma = \sum \frac{M_\varepsilon . g_\varepsilon . \frac{\lambda^3}{\lambda_\varepsilon^2}}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2) + g_\varepsilon^2 \lambda^2}.$$

Die Formel (XVII) fällt mit einer von Ketteler[1]) aufgestellten und an mehreren Farbstoffen verificirten Formel zusammen. Statt Formel (XVIII) hat Ketteler in unseren Bezeichnungen:

$$\text{(XVIII')} \qquad 2 N \gamma = \sum \frac{M_\varepsilon g_\varepsilon . \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2)^2 + g_\varepsilon^2 \lambda^2};$$

für enge Absorptionsgebiete sind beide Formeln (XVIII) und (XVIII') praktisch gleich, nicht aber für breite.

Hr. Ketteler hat Formel (XVII) und (XVIII') auf

1) Ketteler, Optik. p. 559.

spectrometrische, resp. photometrische Messungen, die mit Cyanin vorgenommen wurden, angewendet. Die aus beiden berechnete Grösse M_ι soll identisch sein; sie ist es nicht ganz; ob der Unterschied beider M_ι unter Anwendung meiner Formel (XVIII) sich reduciren würde, kann ich nicht sagen, da ich gegenwärtig ausser Stande bin, die weitläufigen Zahlenrechnungen durchzuführen. Unter Zugrundelegung des Tausendtelmillimeters als Einheit findet Hr. Ketteler für Cyanin (Lösung $^1/_{36}$) $g_\iota^2 = 0{,}00209$, also $g_\iota = 0{,}045$. Da nun $g_\iota = a_\iota . \lambda_\iota^2/(2\pi V)$ ist, und Hr. Ketteler[1]) $\lambda_\iota = 0{,}5940$ angibt, so lässt sich auch $a_\iota = 4\pi/Kk$ finden. Daraus ist berechenbar:

$$K . k = \frac{2 . \lambda_\iota^2}{g_\iota . V} .$$

Ist γ_0 der specifische Widerstand eines Cyaninmolecüls, (das wir uns kugelförmig und aus einem Stoffe bestehend denken), Quecksilber $= 1$ gesetzt, so hat man in Tausendtelmillimetern und electromagnetischem Maasse:

$$k = \frac{\gamma_0 . 10^9 . 1000 . (1000)^2}{100 . 1000} = \gamma_0 . 10^{13},$$

also im electrostatischen Maasse $\gamma_0\, 10^{13}/V^2$, wobei $V = 300\,000$ km oder $3 . 10^{14}$ in Tausendtelmillimetern bedeutet.

Hieraus folgt für $K . \gamma_0$ der Werth 470. Das Product aus der mittleren Dielectricitätsconstante und dem specifischen Widerstande eines Cyaninmolecüls ist also eine endliche Zeit und somit Grund zur Annahme vorhanden, dass die Molecülmasse die Eigenschaften endlicher Materie besitzt.

Die Stelle der stärksten Absorption (deren Wellenlänge λ_ι) ergibt sich aus:

$$C_\iota = \frac{m^2}{K\mu\,(1 + A_\iota' \sin\varepsilon . \varepsilon^2)} = \frac{4\pi^2 V^2}{\lambda_\iota^2} .$$

Daraus folgt, dass λ_ι^2 mit $1 + A_\iota' \sin\varepsilon . \varepsilon^2$ proportional ist. Da nun A_ι' mit der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit proportional ist, so folgt daraus, dass die Wellenlänge des am stärksten absorbirten Lichtes von der Concentration abhängt. Die Wurzeln ε liegen im ersten, dritten, fünften,

1) Ketteler, l. c. p. 590.

siebenten Quadranten, davon hängt das Zeichen $\sin \varepsilon$ ab, und darnach richtet es sich, ob die Grösse λ_ι mit wachsender Concentration wächst oder steigt, d. h. ob bei wachsender Concentration der Absorptionsstreifen gegen Roth oder Violett rückt.

D. Schlussbemerkungen.

Wir haben die Dispersionstheorie unter der Annahme durchgeführt, dass es blos eine Art von kugelförmigen Molecülen gibt. Ersichtlich werden die Grundgleichungen (XIV) und (XV) bestehen bleiben, wenn man diese Annahme fallen lässt. Die Differentialgleichung für die Aetherbewegung bleibt ungeändert, nur ist die Summe nicht nur auf die einzelnen Partialschwingungen einer Molecülsorte, sondern für alle auszudehnen. Desgleichen hat man für jede Molecülart Gleichungen der Form (XV) aufzustellen. Das Endresultat der Integration, die Ausdrücke für den Extinctionsfactor γ und den Brechungsindex N, müssen dieselbe Schlussform besitzen. Die Bedeutung der hierin vorkommenden constanten Grössen ist aber weniger übersichtlich.

Es möge noch bemerkt werden, dass man die unter (XIV) und (XV) aufgestellten Differentialgleichungen, wenigstens für durchsichtige Medien, aus der mechanisch elastischen Lichthypothese herleiten kann, wenn man die allgemeinen Lagrange'schen Grundgleichungen zu Grunde legt. Die Lichtbewegung sei durch eine transversale Excursion ξ, die Bewegung der Molecüle durch die allgemeinen Coordinaten $\psi_1\,\psi_2\,\ldots\,\psi_\iota$ bestimmt. Die kinetische Energie T ist dann eine quadratische Function von:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t},\ \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \cdots \frac{\partial \psi_\iota}{\partial t},$$

also
$$2T = \left(\mu \left(\frac{d\xi}{\partial t}\right)^2 + 2\Sigma \cdot \frac{d\xi}{\partial t} \cdot \frac{d\psi_\iota}{\partial t} m_\iota + \Sigma \mu_\iota' \cdot \left(\frac{d\psi_\iota}{\partial t}\right)^2 \cdots\right).$$

Die potentielle Energie V besteht aus einem von den elastischen Eigenschaften des Aethers herrührenden Theile: $\frac{1}{2} a \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2$ und aus einem zweiten von der Form:

$$\tfrac{1}{2}(\psi_1^2 a_{11} + 2\psi_1 \psi_2 a_{12} + \psi_2^2 a_{22} + \cdots)$$

Die Coëfficienten sind für kleine Excursionen von der Grösse der allgemeinen Coordinaten unabhängig. Der über V gemachten Annahme liegt die Hypothese zu Grunde, dass der Mechanismus, welcher die Bewegung von den Molecülen zu den Aethertheilchen vermittelt, keinerlei potentielle Energie verbraucht, etwa wie die Transmissionsräder eines Maschinenwerkes, wenn sie aus starrem Material gebaut sind und die Bewegung des Dampfmaschinenkolbens auf andere Mechanismen übertragen. Die für beide Energien aufgestellten Ausdrücke beziehen sich auf ein cylinderförmiges Volumen, dessen Axe in die Fortpflanzungsrichtung fällt. Das Hamilton'sche Princip oder die Lagrange'schen allgemeinen Gleichungen ergeben dann für den Aether die Gleichung:

$$\mu \frac{d^2 \xi}{\partial t^2} + \Sigma m_{,} \cdot \frac{d^2 \psi_{,}}{\partial t^2} - a \frac{d^2 \xi}{\partial z^2} = 0$$

und für die Molecüle:

$$\mu_{,}' \frac{d^2 \psi_2}{\partial t^2} + m_{,} \cdot \frac{d^2 \xi}{\partial t^2} + (a_{1,} \psi'_1 + a_{2,} + \psi'_2 \cdots) = 0.$$

Durch Coordinatentransformation gewinnt letztere Gleichung die Form:

$$\mu_{,}' \frac{d^2 \psi_{,}}{\partial t^2} + m_{,} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + a_{,,} \psi'_{,} = 0.$$

Um Absorptionsglieder einzuführen, musste eine Art molecularer Reibung berücksichtigt werden.

Trotz der formellen Einfachheit der mechanisch optischen Theorie wird man doch der electromagnetischen Fassung derselben den Vorzug geben, und zwar wegen der klaren Bedeutung aller ins Spiel kommenden physikalischen Grössen, wodurch sie zu anderen physikalischen Theorien in bestimmte, einer experimentellen Controle zugängliche Beziehungen tritt.

Brünn, Juni 1887.

IV. *Die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper; von H. F. Weber.*

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom 9. Juni 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ueber die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper lag bisher nur eine einzige Untersuchung vor, welche von J. Draper vor 40 Jahren ausgeführt wurde. In dieser Untersuchung wurde Draper zu folgenden Resultaten geführt. Alle festen Körper beginnen bei derselben Temperatur zu glühen; der Werth dieser Temperatur der beginnenden Lichtemission ist 525°. Die Entwickelungsform der Lichtemission eines glühenden festen Körpers, etwa eines Platinstreifens, dessen Temperatur durch einen durchfliessenden electrischen Strom allmählich gesteigert wird, ist die folgende. Sowie die Temperatur des Platinstreifens den Werth 525° überstiegen hat, liefert das ausgesandte Licht bereits ein Spectrum, das von der Linie B bis zur Linie b reicht; ist die Temperatur auf 645° gestiegen, so reicht das Spectrum des emittirten Lichtes von B bis kurz vor F; bei der Temperatur 718° liegen die Grenzen des Spectrums bei B und etwas jenseits G, und bei der Temperatur 1165° hat das Spectrum schon nahezu die volle Ausdehnung des Sonnenspectrums erreicht, indem dasselbe etwa von der Mitte zwischen A und B bis über H hinaus sich erstreckt.

Nach Draper's Untersuchungen entwickelt sich also das Spectrum des von glühenden festen Körpern ausgesandten Lichtes bei steigender Temperatur von jener Ausdehnung an, die es bei eben beginnender Lichtemission hat, in einseitiger Richtung, und zwar in der Richtung der zunehmenden Brechbarkeit. Dieses Resultat der Draper'schen Untersuchung ist bisher überall angenommen worden; es ist aber meistens insofern etwas entstellt wiedergegeben worden, als behauptet wurde, bei beginnender Rothgluht werde nur rothes Licht ausgestrahlt; nur Hr. E. Lecher hat in seiner Arbeit über Ausstrahlung und Absorption die Resultate der Draper'schen Untersuchung richtig wiedergegeben.

Eine in den letzten Monaten ausgeführte Arbeit über den Zusammenhang zwischen der Helligkeit und dem Arbeitsverbrauche in Kohlenglühlampen führte mich auf ganz unerwartete Erscheinungen, deren nähere Untersuchung schliesslich zu dem Ergebniss führte, dass Draper's Beobachtungen über den Beginn und die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper theils unrichtig, theils unvollständig sind, insofern sie erstens den Beginn der Lichtentwickelung an eine falsche Stelle setzen und zweitens den allmählichen Verlauf der Lichtemission nicht in seiner vollen Ausdehnung, sondern nur von einer bestimmten Phase an schildern. Die neuen Beobachtungen, zu denen ich nach und nach geführt wurde, zeigten, dass die Ausbildung des Spectrums glühender fester Körper in Wahrheit ganz anders verläuft, als man bisher, fussend auf Draper's Beobachtungen, allgemein angenommen hat.

I. Nach der bisherigen Ansicht über den Beginn der Lichtentwickelung glühender fester Körper fängt die Lichtemission mit der Rothgluht an. Auch ich theilte diese Ansicht und versuchte in der genannten Arbeit über die Lichtemission der Glühlampen die absoluten Werthe der Strahlungsconstanten der verschiedenen Kohlenfasern dadurch zu bestimmen, dass ich die gesammte Strahlung der Kohlenfaser mass, welche sie bei der eben beginnenden Rothgluht in der Zeiteinheit ausgab. Um den Moment der eben auftretenden Rothgluht möglichst genau festzulegen und dadurch zu einem zuverlässigen Werthe der Strahlungsconstante der Kohle zu kommen, führte ich die Beobachtungen in nahezu absoluter Dunkelheit, nämlich im Dunkelzimmer bei Nacht aus.

Zu meinem grossen Erstaunen zeigte mir der erste Versuch dieser Art, dass die Lichtentwickelung der glühenden Kohle gar nicht mit der Rothgluht beginnt, dass vielmehr der glühende Kohlenfaden schon lange vor dem Auftreten der ersten Spur rothen Lichtes bereits ein anderes Licht eigenthümlicher Art aussendet, und dass dieses Licht schon eine Reihe von Abänderungen erfahren hat, bevor die Rothgluht auftritt. Diese Erscheinung trat an allen Exemplaren der 16 verschiedenen untersuchten Typen

von Kohlenglühlampen auf, sie war also als normale Erscheinung aufzufassen.

Als z. B. eine Siemenslampe (normale Spannung 100 Volt, normale Stromstärke 0,55 Ampère und normale Helligkeit 16 Kerzen) der Untersuchung unterzogen wurde, war der Faden der Lampe so lange in der Finsterniss unsichtbar, als die Stromstärke unter dem Werthe 0,051 Ampère, und die zwischen den Fadenenden bestehende Potentialdifferenz unter der Grösse 13,07 Volt blieb. Ueberschritten Stromstärke und Potentialdifferenz diese Werthe, so wurde der Faden der Lampe eben sichtbar: er schickte jetzt ein äusserst schwaches Licht aus, dessen Charakter nach Farbe und Helligkeit wohl am treffendsten durch die Bezeichnungen „gespenstergraues Licht" oder „düsternebelgraues Licht" gekennzeichnet wird. Diese erste Spur düsternebelgrauen Lichtes erscheint dem Auge als etwas unstät, glimmend, auf- und abhuschend, sei es, dass die Temperatur des Fadens etwas veränderlich ist und dadurch entsprechende Aenderungen der Stärke des ausgesandten Lichtes entstehen, sei es, dass das Auge infolge der grossen Anstrengung, die es unwillkürlich macht, diese allerersten Spuren des schwächsten Lichtes scharf und deutlich zu sehen, rasch ermüdet.

Wurde die Stromstärke über den Werth 0,051 Ampère hinaus gesteigert, so nahm das ausgesandte Licht rasch an Helligkeit zu, sein Farbencharakter düstergrau blieb aber längere Zeit unverändert bestehen. Erst bei erheblicher Steigerung der Stromstärke wurde das Grau etwas heller, nahm allmählich die Färbung aschgrau an, um bei noch grösserer Stromstärke in ein entschiedenes Gelblichgrau überzugehen. Während dieser ganzen Zeit war auch nicht eine Spur von röthlichem Licht im Faden zu erkennen.

Erst als die Stromstärke den Werth 0,0602 Ampère und die Potentialdifferenz die Grösse 14,98 Volt erreicht hatte, war eben zu sehen, dass sich über das helle gelblichgraue Licht des Fadens der erste Schimmer eines ungemein lichten feuerrothen Lichtes legte. Mit dem Auftreten dieser ersten Andeutung des rothen Lichtes verschwand die letzte Spur des Glimmens, Hin- und Herzitterns, das sich bisher

in allen Stadien der Graugluht gezeigt hatte; von jetzt an machte das von dem Faden ausgesandte Licht den Eindruck eines absolut ruhigen Lichtes.

Bei weiter wachsender Stromstärke nahm das lichte Feuerroth rasch an Stärke zu, und bald erglänzte der Faden mit einem intensiven Hellroth, das dann bei weiter gesteigerter Stromstärke in bekannter Weise in Orange, Gelb, Gelblichweiss und Weiss überging. Von dem „Dunkelroth", das in allen bisher gegebenen Beschreibungen des Verlaufs der Lichtemission glühender fester Körper als erste Phase der Lichtentwickelung hingestellt wurde, war auch nicht eine Spur zu entdecken.

Nach der Constatirung dieser Thatsachen ging ich daran, mir über die Natur des grauen Lichtes, dass der Rothgluht vorausgeht, Aufschluss zu verschaffen.

Eine prismatische Analyse dieses grauen Lichtes mittelst Collimator, Prisma und Fernrohr war wegen der grossen Schwäche des Lichtes nicht möglich, selbst dann nicht, als das graue Licht kurz vor dem Auftreten der ersten Spuren der Rothgluht verhältnissmässig hell leuchtete. Ich betrachtete daher den grau leuchtenden Kohlenfaden durch ein Prisma mit gerader Durchsicht, oder auch, sobald das graue Licht grössere Helligkeit erlangt hatte, durch ein Glasgitter, mit blossem Auge. Dabei ergaben sich die nachstehenden Resultate.

Die allererste Spur der Graugluht, die das unbewaffnete, aus nächster Nähe beobachtende Auge eben deutlich wahrnehmen kann, ist so schwach leuchtend, dass es dem durch das Prisma den Faden betrachtenden Auge nicht möglich ist, etwas Deutliches zu sehen. Erst nach einer kleinen Verstärkung des Lichtes ist eine prismatische Analyse möglich, die Folgendes erkennen lässt: das Spectrum des düsternebelgrau leuchtenden Fadens besteht aus einem homogenen düstergrauen Nebelstreifen, der genau an der Stelle steht, an welcher eine plötzlich vergrösserte Stromstärke die gelbe und grüngelbe Strahlung erscheinen lässt; das in dem ersten Stadium der Lichtemission ausgesandte graue Licht ist also das Licht

der mittleren Wellenlänge des vollständig entwickelten sichtbaren Spectrums. Steigt die Temperatur des Fadens auf grössere Werthe, so verbreitert sich der schmale graue Streifen und nimmt an Helligkeit rasch zu. Ist die Temperatur so hoch gestiegen, dass der Faden dem blossen Auge gelblichgrau erscheint, so sieht das mit dem Prisma bewaffnete Auge das Spectrum als einen breiten grauen Streifen, der in seiner Mitte gelblichgrau leuchtet und auf beiden Seiten allmählich in ein fahles, düsteres Grau übergeht. Sobald die Temperatur jenen Werth erreicht hat, bei welchem das unbewaffnete Auge eben die erste Spur eines lichtrothen Schimmers über den gelblichgrau leuchtenden Faden ausgebreitet sieht, erscheint im Spectrum des Fadens die eine Seite des grauen Streifens von einem äusserst schmalen, zarten, feuerrothen Saume begrenzt, und fast gleichzeitig erscheint an der anderen Seite des Streifens ein ziemlich breiter, schwach leuchtender graugrüner Saum. Bei weiter wachsender Temperatur des Fadens verbreitert sich allmählich der rothe Saum, indem rothe Strahlen grösserer Wellenlänge zu den bisher vorhandenen rothen Stellen hinzutreten, ebenso erweitert sich auf der anderen Seite des grauen Streifens der grüne Bezirk durch Hinzutreten von grünen und grünblauen Strahlen kleinerer Wellenlänge, während gleichzeitig der Ausgangspunkt der Entwickelung des Spectrums intensiv hell gelbgrau leuchtet. Sobald sich das Spectrum, so von innen nach aussen doppelseitig wachsend, bis zum mittleren Roth und bis an die innere Grenze von Cyanblau ansgedehnt hat, leuchtet die ursprünglich düstergraue, dann hellgraue, dann gelblichgraue mittlere Partie des Spectrums gelb und gelbgrün. Beim Eintreten der hellen Weissgluht ist endlich das sichtbare Spectrum am Ende seiner doppelseitigen Entwickelung angelangt: es reicht bis zum äussersten sichtbaren Dunkelroth und bis zur inneren Grenze des Ultraviolett.

Das Spectrum des glühenden Kohlenfadens wächst also bei steigender Temperatur nicht einseitig, in der Richtung vom Roth nach dem Violett, sondern entwickelt sich, von einem schmalen Strei-

fen ausgehend, genau von seiner Mitte aus, gleichmässig nach beiden Seiten. Die dem Auge zuerst erscheinende, den Ausgangspunkt der Spectrumsentwickelung bildende Strahlung ist dieselbe Strahlung, die im vollständig entwickelten sichtbaren Spectrum dem Auge mit der grössten Helligkeit leuchtet und in den schwarzen Flächen der Thermosäule und des Bolometers die maximale Energie entwickelt.

Daraus ist wohl der Schluss zu ziehen, dass diese Strahlung mittlerer Wellenlänge deswegen dem Auge am frühesten sichtbar wird, weil sie auch schon bei der Temperatur der beginnenden Graugluht die maximale Energie besitzt, infolge dessen ihre lebendige Kraft am frühesten jenen Schwellenwerth übersteigt, welcher vorhanden sein muss, um eine Lichtempfindung zu veranlassen, und dass die übrigen Strahlungen kleinerer und grösserer Wellenlänge dann bei steigender Temperatur der Reihe nach dem Auge sichtbar werden, sobald deren lebendige Kraft einen Schwellenwerth ähnlicher Grösse überstiegen hat.

Wird diese Auffassungsweise angenommen, so ist die Reihe der oben beschriebenen Thatsachen in einfacher Art begreiflich. Ob aber diese einfache Art der Erklärung zulässig ist, ist in einer besonderen Untersuchung zu prüfen, welche sich die Ermittelung der Energievertheilung über die einzelnen Strahlenbezirke des Spectrums hin für die verschiedenen Phasen der Spectrumsentwickelung zum Ziele setzt.

II. Da der Einwurf gemacht werden könnte, dass der beschriebene Gang der Lichtentwickelung einer durch den electrischen Strom glühend gemachten Kohlenfaser vielleicht nicht allein durch den Verlauf der Temperatur bedingt sei, sondern möglicherweise auch von specifischen electrischen Wirkungen noch unbekannter Art abhängig sein könnte, schien es mir wünschenswerth, die einzelnen Phasen jener Lichtentwickelung kennen zu lernen, welche glühende feste Körper zeigen, sobald sie in gewöhnlicher Weise, etwa durch die Berührung mit heissen Gasen, zum Glühen gebracht werden.

Der folgende einfache Versuchsapparat lässt mit Sicherheit erkennen, dass die Lichtentwickelung glühender fester Körper, welche durch die Berührung mit heissen Gasen allmählich auf höhere Temperaturen gebracht werden, genau denselben Verlauf zeigt, wie die Lichtemission eines Kohlenfadens, der durch den electrischen Strom zum Glühen gebracht wird.

Ueber die Flamme eines Bunsenbrenners wird ein Trichter aus Eisenblech gestülpt, dessen obere, etwa 4 cm weite Oeffnung mit einer in einen Messingring gespannten dünnen Lamelle aus Platin, Gold u. s. w. verschlossen ist. Kurz unter der aufgesetzten Lamelle trägt der Trichter ein seitlich angesetztes, senkrecht zur Trichteraxe verlaufendes Rohr, das die Verbrennungsgase nach aussen zu führen hat. Der Trichter wird so gestellt, dass die Flamme des Brenners in der Axe des Trichters aufsteigt; seine Höhe ist so bemessen, dass sein Mantel das schwache Licht des Brenners vollständig nach aussen absperrt. Auf diesen ersten Trichter ist ein zweiter, gleich grosser, inwendig geschwärzter Trichter aus Eisenblech in umgekehrter Stellung so aufgesetzt, dass die Axen der beiden Trichter in dieselbe Gerade fallen, und die Lamelle aus Platin, Gold u. s. w. den Bodenverschluss des oberen Trichters bildet. Beugt sich das Gesicht des Beobachters in die Oeffnung des oberen Trichters, so sieht es, so lange die Lamelle nicht glüht, im Dunkelzimmer und bei Nacht ein absolut dunkles Gesichtsfeld vor sich. Wird durch langsame Regulirung des Gas- und Luftzuflusses zum Brenner die Lamellentemperatur allmählich gesteigert, so tritt ein Moment ein, wo das in die Tiefe des Trichters blickende Auge in der Mitte der Lamelle einen kleinen, kreisförmig begrenzten Lichtfleck gewahrt, der ein äusserst schwaches, düsternebelgraues oder fahlaschgraues Licht aussendet, das in der Mitte des Fleckes etwas heller leuchtet, als in der Nähe des verwaschenen Randes. Dieser düsternebelgraue Fleck auf schwarzem Untergrunde macht dem Beobachter vollständig den Eindruck eines äusserst schwach leuchtenden Nebelfleckes auf dunkelstem Nachthimmel. Meist erscheint diese erste Spur von Licht etwas hin- und herbe-

wegt und bald aus der Lamelle hervorbrechend, bald im Dunkel des Gesichtsfeldes verschwindend, eine Erscheinung, die offenbar durch die kleinen unvermeidlichen örtlichen und zeitlichen Schwankungen der Temperatur der Lamellenmitte bedingt ist.

Eine weitere Temperatursteigerung der Lamelle lässt das düstergraue Licht der ersten sichtbaren Strahlung in ein intensiveres hellgraues oder hellaschgraues Licht übergehen; zugleich erweitert sich die Grösse des Lichtfleckes. In radialer Richtung findet eine stetige Abstufung von dem Hellgrau der Mitte bis zu dem düstersten Nebelgrau des Randes statt.

Bei fernerer Temperaturerhöhung nimmt das Licht des grösser gewordenen Fleckes rasch an Stärke zu, zugleich ändert sich sein Farbencharakter insofern etwas, als das Grau der hellen Mitte nach und nach in Gelbgrau übergeht.

Endlich kommt bei weiter wachsender Temperatur ein Moment, wo der Beobachter über dem hellen, gelblichgrau leuchtenden Lichtfleck einen zarten Schleier des lichtesten feuerrothen Lichtes ausgebreitet sieht. Mit diesem äusserst zarten lichten Feuerroth beginnt die Rothgluht, ganz entgegen der bisher überall vorgetragenen Meinung, der Beginn der Rothgluht setze mit den ersten Spuren des tiefsten Dunkelroth ein.

Höhere Temperaturen lassen die Intensität dieser lichten Rothgluht rasch wachsen; Hellroth, Orange, Gelb, Gelblichweiss und Weiss sind die weiteren Stadien der Gluht.

Genau dieselben Erscheinungen bemerkte ich, als ich an die Stelle der Platinlamelle eine Lamelle aus Gold, Eisen oder Kupfer setzte. — Die unter I. beschriebene Entwickelung der Lichtemission eines unter dem Einfluss eines electrischen Stromes glühenden Kohlenfadens ist also lediglich durch die Temperatur bedingt.

III. Die Thatsache, dass eine sehr beträchtliche Temperatursteigerung nöthig ist, um die ersten Anfänge der Graugluht in die eben sichtbar werdende Rothgluht überzuführen, legt dar, dass die Temperatur, bei welcher feste Körper die ersten Spuren sichtbarer Strahlung auszusenden

beginnen, viel tiefer liegt als jene Temperatur, welche den Anfang der Rothgluht bedingt, und die von Draper auf 525° gesetzt wurde.

Ich habe versucht, die Höhe dieser Temperatur der eben beginnenden Graugluht zu bestimmen, und zwar zunächst für Platin.

In die Mitte der in den oben beschriebenen Versuchen benutzten Platinlamelle von ca. 0,1 mm Dicke wurde die eine Löthstelle eines Thermoelements aus 0,14 mm dicken Neusilber- und Kupferdrähten mittelst Silber so eingelöthet, dass die Masse der Löthstelle ein die Lamelle durchsetzendes Volumenelement der letzteren wurde, und die Dicke der Lamelle am Orte der Löthstelle keine Aenderung erfuhr. Während die andere Löthstelle der Temperatur 0° ausgesetzt blieb, wurde die Platinlamelle in der oben beschriebenen Weise von unten her durch die heissen Flammengase eines in der Axe des Apparates stehenden Bunsenbrenners allmählich auf höhere Temperatur gebracht. Der Heizapparat befand sich im Dunkelzimmer, das nahezu aperiodisch gestellte Galvanometer war in einem Nebenzimmer aufgestellt. Der Gas- und Luftzufluss zum Brenner wurde so regulirt, dass die Temperatur der Lamelle in der nächsten Nähe jener Temperatur lag, bei welcher die Platinlamelle anfängt, die ersten Spuren sichtbarer Strahlung zu entwickeln. Eine kleine Variation im Gas- und Luftzufluss zum Brenner liess dann eine solche Aenderung der Lamellentemperatur eintreten, dass entweder die erste Spur der Graugluht in der Lamellenmitte eben hervortrat, oder dass die in der Lamellenmitte eben noch sichtbare Graugluht in dem schwarzen Gesichtsfelde erlosch. In diesen Momenten des Auftauchens oder des Erlöschens der Graugluht wurde dem die Ablenkungen des Galvanometers unablässig verfolgenden Beobachter am Galvanometer ein hörbares Zeichen gegeben, den augenblicklichen Stand des Galvanometermagnets zu notiren. Fixirte das beobachtende Auge nicht die Mitte der Lamelle, sondern einen seitlich gelegenen Ort von solcher Lage, dass das Bild der Lamellenmitte auf die empfindlichste Stelle der Netzhaut fiel, so war es im Stande, die Momente des ersten

Auftretens oder die Momente des Verschwindens des grauen Lichtes mit einer merkwürdig bestimmten Sicherheit festzulegen, sobald nur die Beobachtungen in einem absolut dunkeln Raume, also in der Dunkelkammer bei Nacht, ausgeführt wurden.

Das folgende Beobachtungsprotocoll vom Abend des 16. April gibt darüber näheres an. Es wurden 15 Einstellungen auf das Auftreten der ersten schwächsten Spur und auf das Verschwinden dieser ersten schwächsten Spur des grauen Lichtes gemacht.

Ruhelage	Stand des Magnets:	Stand des Magnets:
501,0	816,0 graues Licht erscheint	
	819,1 „ „ verschwindet	
	815,5 „ „ erscheint	
		180,5 graues Licht verschwindet
		178,3 „ „ erscheint
		179,5 „ „ verschwindet
	816,5 „ „ erscheint	
	815,0 „ „ verschwindet	
	814,4 „ „ erscheint	
		178,0 „ „ verschwindet
		179,0 „ „ erscheint
		179,5 „ „ verschwindet
	815,5 „ „ erscheint	
	816,0 „ „ verschwindet	
501,4	814,5 „ „ erscheint	

Die Temperatur der Platinlamelle, bei welcher die erste Spur der sichtbaren Strahlung auftrat, rief also einen mittleren Galvanometerausschlag von 318,3 oder einen (auf die Tangente des Ablenkungswinkels) reducirten Ausschlag von 315,2 Scalentheilen hervor. Das benutzte Thermoelement lieferte aber für denselben Galvanometerkreis (Galvanometer + 500 Ohm Zusatzwiderstand + 30 m Leitungsdraht + Thermoelement) und dieselben Beobachtungsverhältnisse die folgende Beziehung zwischen der Temperatur t der erwärmten Löthstelle (die andere Löthstelle auf 0° erhalten) und dem reducirten Scalenausschlage s:

$$s = 0{,}5901\, t + 0{,}000\,540\, t^2,$$

welche an demselben Tage durch Benutzung von vier, am Quecksilberthermometer abgelesenen Temperaturen in der Nähe von 50°, 100°, 200° und 250° erhalten worden war.

Nach dieser Relation entspricht dem obigen Ausschlag 315,2 die Temperatur 393°.

An zwei späteren Abenden wurden für zwei andere Platinlamellen mit Hülfe anderer Thermoelemente aus Neusilber und Kupfer die Werthe 396 und 391° als Temperatur der beginnenden Lichtemission des Platins gefunden. Ob die kleinen Differenzen zwischen den drei gefundenen Resultaten von einer veränderten Empfindlichkeit des Auges oder von einer Verschiedenheit des Verhaltens der drei Platinlamellen oder von den kleinen zeitlichen Abänderungen der thermoelectrischen Constanten der benutzten Thermoelemente, die ich bei diesen Messungen öfters bemerken konnte, oder endlich von allen diesen Umständen herrühren, lasse ich vorläufig dahingestellt sein. Trotz dieser kleinen Differenzen genügen diese drei Beobachtungen, das Resultat festzustellen, dass die Temperatur, bei welcher Platin die ersten Spuren sichtbarer Strahlung auszusenden beginnt, in der Nähe von 390° liegt, mithin ungefähr 135° tiefer steht, als jene Temperatur 525°, welche seit Draper's Arbeit als die Temperatur der beginnenden Lichtentwickelung angesehen wurde.

Dieser Werth 390° stellt indessen nicht einen absoluten, unveränderlichen Werth vor; er gibt vielmehr nur die Temperatur an, bei welcher die von der Platinlamelle ausgeschickte Grauglubt jene Intensität erreicht hatte, die im Stande war, mein in der Entfernung von etwa 20 cm befindliches Auge eben zu erregen. Eine grössere Annäherung des beobachtenden Auges an die leuchtende Lamelle liess die Tiefe des oberen Trichters nicht zu. Andere Formen und Dimensionen des Apparates, welche das Auge bis in unmittelbare Nähe der glühenden Lamelle bringen lassen, werden wahrscheinlich zu einem erheblich geringeren Werthe der Temperatur der beginnenden sichtbaren Strahlung führen; denn einige weitere in den letzten Wochen angeführte Versuche über die Graugluht der im Vacuum leuchtenden Kohlenfäden zeigten mir unter anderem, dass jene schwache Graugluht solcher Fäden, die dem aus grösstmöglicher Nähe beobachtenden Auge die ganze Fadengestalt eben noch deutlich erkennen lässt, schon dann nicht mehr empfunden

wird, sobald sich das Auge um 5 cm aus dieser Stellung entfernt.

IV. Draper glaubte durch einen seiner Versuche bewiesen zu haben, dass die verschiedenartigsten Substanzen wie Gaskohle, Eisen, Platin, Blei, Messing und Antimon bei derselben Temperatur anfangen, sichtbare Strahlung auszusenden. Nach der Auffindung der oben beschriebenen Thatsachen erschien es mir als etwas zweifelhaft, ob Draper diesen Versuch unter Innehaltung jener äusseren Umstände angestellt hat, deren Herstellung erforderlich ist, um in dieser Richtung ein sicheres Resultat zu gewinnen, und ob überhaupt die von Draper benutzte Versuchsmethode jene Schärfe der Beobachtung zulässt, welche zur zweifellosen Feststellung eines so allgemeinen Satzes nothwendig ist.

Ich habe deswegen in einigen weiteren Versuchen, die aber nur den Charakter von orientirenden Vorversuchen haben sollten, nachgesehen, ob die Temperaturen, bei welchen Platin, Gold und Eisen sichtbare graue Strahlung auszusenden beginnen, gleich oder verschieden sind.

In diesen Versuchen wurde ein Doppelapparat der oben beschriebenen Form benutzt. In der einen Versuchsreihe war die obere Oeffnung des unteren Trichters des einen Apparates mit einer etwa 0,1 mm dicken Platinlamelle, die obere Oeffnung des entsprechenden Trichters des zweiten Apparates mit einer Goldlamelle von fast gleicher Dicke bedeckt. Die eine Löthstelle eines Thermoelements Neusilber-Kupfer (Drahtdicke gleich 0,13 mm) war in die Mitte der Platinlamelle, die andere Löthstelle in die Mitte der Goldlamelle so eingelöthet, wie oben beschrieben wurde. Während die eine Lamelle auf Graugluht erhitzt wurde, befand sich die andere Lamelle in schmelzendem Eise.

War für die Temperatur der beginnenden Graugluht der einen Lamelle eine Reihe von Galvanometerablesungen gewonnen worden, so wurden die Rollen der beiden Lamellen vertauscht, und es wurde für die zweite Lamelle eine ebenso lange Beobachtungsreihe ausgeführt, wie für die erste. Zur Controle der Zuverlässigkeit der Resultate wurde die erste Beobachtungsreihe zum Schluss wiederholt.

Ich gebe im Folgenden das Protocoll der beiden Beobachtungsreihen, die für die Combinationen Platinlamelle-Goldlamelle und Platinlamelle-Eisenlamelle an den Abenden des 5. und 7. Mai zur Ausführung kamen.

I. Combination: Platinlamelle-Goldlamelle.

A. Platinlamelle erhitzt, Goldlamelle auf 0° abgekühlt.

Ruhelage	Stand des Magnets	Stand des Magnets
481,0	753,0 graues Licht erscheint	—
	755,2 „ „ verschwindet	—
	756,5 „ „ erscheint . .	202,2
		200,5
		201,5
	757,0	—
	759,5	
	759,2	202,0
		201,7
		199,7
	754,7	—
	756,5	
	755,0	

B. Platinlamelle auf 0° abgekühlt, Goldlamelle erhitzt.

Ruhelage	Stand des Magnets	Stand des Magnets
481,8		180,5 graues Licht erscheint
		180,5 „ „ verschwindet
	777,0	181,8 „ „ erscheint
	777,0	
	775,5	180,5
		181,0
		180,4
	778,5	—
	779,2	
	779,4	184,5
		182,0
		182,5

C. Platinlamelle erhitzt, Goldlamelle auf 0° abgekühlt.

Ruhelage	Stand des Magnets	Stand des Magnets
482,3	758,0 graues Licht erscheint	
	756,5 „ „ verschwindet	
	757,1 „ „ erscheint . .	203,1
		201,5
		202,7

Daraus ergeben sich als mittlere, der beginnenden Graugluht der Platin- und Goldlamelle entsprechende Ausschläge 278,0 und 298,1 Scalentheile. Werden diese Werthe auf die

Tangenten der Ausschlagswinkel reducirt, so gehen sie in 275,9 und 295,6 Scalentheile über.

Unmittelbar vor der Ausführung dieser Beobachtungen war für dasselbe Thermoelement und für vollständig identische Beobachtungsverhältnisse (von der kleinen Verschiedenheit des Widerstandes im Thermoelement bei der Graduirung und bei der Temperatur der Graugluht konnte abgesehen werden, da sich im Galvanometerkreise ein Zusatzwiderstand von 500 Ohm befand) als Zusammenhang zwischen dem reducirten Scalenausschlag s und der (am Quecksilberthermometer abgelesenen) Temperatur t der einen Löthstelle (die andere Löthstelle auf 0° abgekühlt) gefunden worden:

$$s = 0{,}6246\, t + 0{,}000\,204\, t^2.$$

Hiernach sendete die benutzte Platinlamelle die erste Spur von grauem Licht bei der Temperatur 391° aus; für die Goldlamelle begann aber das Auftreten der sichtbaren Strahlung erst erheblich später, nämlich bei der Temperatur 417°.

II. Combination: Platinlamelle und Eisenlamelle.

Zwei Tage später wurde eine ähnliche Versuchsreihe mit einer anderen Platinlamelle in Verbindung mit einer Eisenlamelle, beide von der nahezu gleichen Dicke von etwa 0,1 mm, in gleicher Weise durchgeführt.

A. Platinlamelle erhitzt, Eisenlamelle auf 0° abgekühlt.

	Stand des Magnets		Stand des Magnets
Ruhelage 490,6	198,0	graues Licht erscheint	
	196,5	„ „ verschwindet	
	197,0	„ „ erscheint . .	783,6
			785,0
			785,5
	198,5	. . . .	
	197,0		
	199,4	. . . .	784,0
			785,6
			786,5
	198,3	. . . .	
	199,0		
	196,5		

B. Eisenlamelle erhitzt, Platinlamelle auf 0° abgekühlt.

	Stand des Magnets		Stand des Magnets
Ruhelage 491,4	215,5	graues Licht erscheint	
	213,0	„ „ verschwindet	
	216,2	„ „ erscheint . .	768,0
			770,5
			768,0
	215,5	. . . .	
	212,1		
	213,5	. . . .	769,0
			770,3
			769,4
	214,1	. . . .	
	212,5		
	215,0		

C. Platinlamelle erhitzt, Eisenlamelle auf 0° abgekühlt.

	Stand des Magnets		Stand des Magnets
Ruhelage 492,0	199,5		
	198,0		
	200,3	. . . .	787,0
			787,2
			786,3

Aus den mittleren, auf Tangenten reducirten Ausschlägen 291,2 und 275,5 Scalentheilen und aus der für das benutzte Thermoelement und die jetzigen Versuchsverhältnisse gültigen Beziehung zwischen dem reducirten Scalenausschlag s und der (am Quecksilberthermometer abgelesenen) Temperatur t der erwärmten Löthstelle:

$$s = 0{,}6040\,t + 0{,}000\,331\,t^2$$

ergibt sich als Temperatur der beginnenden Lichtemission für Platin 396° und für Eisen, resp. oxydirtes Eisenblech 378°.

Diese Versuche legen also dar, dass die verschiedenen festen Substanzen auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden müssen, falls sie die ersten Spuren sichtbarer Strahlung aussenden sollen.

Da genaue Daten über die Temperaturen, bei welchen die verschiedenen Substanzen zu glühen beginnen, der noch zu begründenden Theorie der Strahlung von Wichtigkeit werden können, habe ich Hrn. Dr. Emden veranlasst, den Versuch zu unternehmen, diese Temperaturen für eine Reihe verschiedener fester Substanzen in der oben beschriebenen Weise mit jener Genauigkeit zu bestimmen, welche die geschilderte Methode bei eingehender, sorgfältiger Durchführung zu liefern vermag.

V. *Zur Lichtemission glühender fester Körper;* *von Fr. Stenger.*

In einer der Berliner Academie am 9. Juni 1887 vorgelegten Mittheilung[1]) hat Prof. H. F. Weber zunächst darauf hingewiesen, dass bisher die Arbeiten Draper's fast ohne Ausnahme unrichtig dargestellt sind. Es folgen dann Versuche, welche zeigen, dass die von Draper erhaltenen Resultate in mehrfacher Beziehung der Correction bedürfen. Vor allem gibt er das wichtige Resultat an, dass, wenn man einen Körper von einer niederen zu höheren Temperaturen allmählich erwärmt, das erste wahrnehmbare Licht keine präcise Farbe hat — der Verfasser nennt es gespenstergrau — und dass es bei prismatischer Untersuchung der Stelle entspricht, wo im Spectrum des glühenden Körpers die gelbe und grüngelbe Strahlung sich befindet. Bei langsamer Temperatursteigerung wächst von dieser Stelle aus das Spectrum doppelseitig; sobald das mittlere Roth und andererseits die innere Grenze von Cyanblau aufgetreten ist, leuchtet die ursprünglich düstergraue mittlere Partie des Spectrums gelb und gelbgrün. Aus diesem Verhalten schliesst Hr. Weber „Das Spectrum des glühenden Kohlenfadens wächst also bei steigender Temperatur nicht einseitig, in der Richtung vom Roth nach dem Violett, sondern entwickelt sich, von einem schmalen Streifen ausgehend, genau von seiner Mitte aus gleichmässig nach beiden Seiten. Die dem Auge zuerst erscheinende, den Ausgang der Spectrumsentwickelung bildende Strahlung ist dieselbe Strahlung, die im vollständig entwickelten sichtbaren Spectrum dem Auge mit der grössten Helligkeit leuchtet und in den schwarzen Flächen der Thermosäule und des Bolometers die maximale Energie entwickelt. Daraus ist wohl der Schluss zu ziehen, dass diese Strahlung mittlerer Wellenlänge deswegen dem Auge am frühesten sichtbar wird, weil sie auch schon bei der Temperatur der beginnenden Graugluht die maximale Energie besitzt, infolge dessen ihre lebendige Kraft am frühesten jenen Schwellenwerth übersteigt, welcher vorhanden sein

1) s. die vorhergehende Abhandlung. Die Red.

muss, um eine Lichtempfindung zu veranlassen, und dass die übrigen Strahlungen kleinerer und grösserer Wellenlänge dann bei steigender Temperatur der Reihe nach dem Auge sichtbar werden, sobald deren lebendige Kraft einen Schwellenwerth ähnlicher Grösse überstiegen hat.“

Ob diese einfache Auffassung erlaubt ist, lässt Hr. Weber unentschieden.

Bereits vor Jahresfrist war ich durch eine genauere Betrachtung der Arbeiten Draper's zu der Ansicht gekommen, dass die Frage über die Aenderung der Strahlung mit der Temperatur noch eine offene sei.

Ich habe deshalb im August vorigen Jahres eine Reihe von Versuchen angestellt und fand die gleichen Erscheinungen wie Hr. Weber. So tiefe Temperaturen wie er habe ich allerdings nicht untersucht, kam aber stets so weit herab, dass ich mit Sicherheit sagen konnte, dass man zuerst ein Grau sieht, und zwar an der Stelle des Gelb und Grün. Im vergangenen Wintersemester habe ich in meiner Vorlesung über Spectralanalyse diese Ergebnisse mitgetheilt.

Bezüglich der Deutung des Resultates dagegen bin ich anderer Meinung als Hr. Weber, und es wird daher eine kurze Darlegung der von mir angestellten Versuche nicht ohne Interesse sein.

Zunächst will ich bemerken, dass im prismatischen Spectrum, das ja Hr. Weber benutzt hat, nach den Langley'schen Untersuchungen das Energiemaximum nicht im Grün, sondern im Ultraroth liegt, und dass die Energie von Roth nach Violett stetig abnimmt.

Will man schon bei möglichst tiefen Temperaturen die spectrale Zusammensetzung des von einem Körper ausgesandten Lichtes untersuchen, so muss es offenbar die Hauptaufgabe sein, dem Auge die Beobachtung sehr schwachen Lichtes zu ermöglichen. Ich habe daher, wie bei meinen Untersuchungen über Fluorescenz, mich einer Ocularblende im Beobachtungsfernrohr des Steinheil'schen Spectralapparats bedient. Es wurde als Lichtquelle ein mit einer Dynamomaschine zum Glühen gebrachter Platinstreifen vor dem Spalt aufgestellt und die Ocularblende nach beiden

Seiten durch eine Schraube verschoben, bis die letzten Lichtspuren im rothen, resp. blauen Ende des Spectrums verschwunden waren. Erst dann wurde die Scala beleuchtet und am Rand der Blende abgelesen. Durch Einschaltung passender Widerstände konnte die Temperatur beliebig variirt werden. Die Scala wurde mit den hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien ausgewerthet. Es ergab sich dabei:

G	*F*	*b*	*E*	*D*	*C*	*B*
155	129,5	119,5	116,5	102,0	91,5	87,4

Die Ausdehnung des von dem leuchtenden Platin erzeugten Spectrums für verschiedene Temperaturen ist in den folgenden Angaben enthalten. (Mittel aus mehreren Einstellungen.)

1) Stromstärke i etwa 12 Ampère.

Rothes Ende 80,7 Blaues Ende 170

Lichtstärke im Roth sehr gross; ein Maximum bei 94,5.

2) $i = 11$ Ampère.

Rothes Ende 80,5 Blaues Ende 169,3 Maximum bei 95,5.

3) $i = 9{,}5$ Ampère.

Rothes Ende 81,7 Blaues Ende 166,5 Maximum bei 94,8.

4) $i = 8{,}5$ Ampère.

Rothes Ende 84,0 Blaues Ende 162,0 Maximum bei 95,5.

5) $i = 8$ Ampère.

Rothes Ende 86,3 Blaues Ende 149,8 Maximum bei 96,6.

6) $i = 7{,}3$ Ampère.

Rothes Ende 91,5 Blaues Ende 134

Jetzt ist der rothe Theil des Spectrums mehr und mehr verblasst; das Maximum liegt entschieden im Grün etwa bei 112,0.

7) $i = 6{,}8$ Ampère.

Rothes Ende 96,3 Blaues Ende 127 Maximum bei 113,3.

8) $i = 6{,}2$ Ampère.

Rothes Ende 102 Blaues Ende 112,5.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist der von mir beobachtete Verlauf der Dinge genau wie bei Hrn. Weber. Aber ich muss andere Schlüsse daraus ziehen.

Bei einer Temperatur, wo ich im Spectralapparat nur

noch graugrün sah, erschien das Blech dem Auge bei directer Betrachtung ganz schwach rothglühend, ein Beweis, dass bei derartigen Beobachtungen subjective Einflüsse des Auges eine Rolle spielen. Um mir darüber Klarheit zu verschaffen, stellte ich die folgenden Versuche an.

Betrachtet man das Spectrum des Streifens bei 6,2 Ampère, wo man mit dem Steinheil'schen Apparat nur noch Grün erkennen konnte, mit einem schwächer dispergirenden Apparat, so wird sofort auch Roth sichtbar, und zwar in erheblicher Stärke.

Betrachtet man ferner Sonnenlicht oder das Licht einer Argand'schen Lampe mit dem Steinheil'schen Spectralapparat, und schwächt man dasselbe allmählich, indem man zwei in den Weg der Strahlen gebrachte Nicols der Kreuzung nähert, so ist auch hier schliesslich das Spectrum bis auf einen schmalen grünen Streifen zusammengeschrumpft; Roth ist dagegen nicht mehr sichtbar. Dass diese Erscheinung nicht nur für mein Auge gilt, geht daraus hervor, dass auch andere Beobachter, denen ich den Vorgang zeigte, dasselbe sahen, unter anderen Hr. Prof. Kundt.

Da nach den Untersuchungen von Langley[1]) das Energiemaximum im prismatischen Sonnenspectrum im Ultraroth liegt, und von da aus die Energie durch Roth nach Violett abnimmt, so geht daraus hervor, dass unser Auge für Grün empfindlicher ist als für die übrigen Farben, dass die Reizschwelle, objectiv als Energie gemessen, für Grün tiefer liegt, als für Roth.

Ein Beugungsspectrum kann man hier nicht als beweiskräftig ansehen, weil bei diesem nach Langley das objective Maximum im Gelb liegt.

Aus diesem Grunde kann man nach meiner Meinung daraus, dass man mit wachsender Temperatur zuerst Licht im Grün des Spectrums erblickt, nicht schliessen, dass auch objectiv dieses Grün die grösste Energie repräsentirt auch schon bei tiefen Temperaturen.

Darüber, wie sich mit wachsender Temperatur die

1) Langley, Amer. Journ. of Sc. 25. 1883.

Energievertheilung ändert, kann also nur eine objective Methode Aufschluss geben. Als solche kann man nur die Anwendung des Bolometers betrachten. Gerade dass Langley gegenwärtig mit derartigen Untersuchungen zwischen 0 und 2000° beschäftigt ist, und dass ich deren Resultate hier auch benutzen wollte, war der Grund, dass ich diese kleine Mittheilung erst jetzt veröffentlicht habe.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E.

VI. *Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Pulfrich*[1] *über die Wollaston'sche Methode; von B. Hecht.*

In Bezug auf den Einfluss der Brechung, welche der Grenzkegel der Totalreflexion bei Benutzung der Wollaston'schen Methode an der Austrittsfläche des Prismas erleidet, sagt Hr. Liebisch[2]), dass „die Wollaston'sche Methode die Abweichung der Winkel χ von 90° etwas grösser erscheinen lasse, als sie in Wirklichkeit ist.“

Dieser Ansicht entgegen leitete Hr. Pulfrich[3]) folgenden Ausdruck ab:

$$\operatorname{tg} S = \frac{\cos i}{\cos r} \operatorname{tg} S_1,$$

worin „S den direct gemessenen Neigungswinkel, S_1 denselben vor der Brechung, i und r die Winkel bedeuten, welche der Grenzstrahl mit der Normale der Austrittsfläche“ nach und vor der Brechung bildet.

Für die Richtigkeit der Liebisch'schen Anschauung habe ich einen Beweis geliefert[4]), der mit Benutzung obiger Bezeichnung auf die Gleichung:

$$\operatorname{tg} S = \frac{\cos r}{\cos i} \operatorname{tg} S_1 \text{ führt.}$$

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. **31.** p. 734. 1887.

2) Liebisch, N. Jahrb. f. Min. etc. **2.** p. 63. 1886.

3) Pulfrich, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil. **5.** p. 187. 1887.

4) Hecht, N. Jahrb. f. Min. etc. **1.** p. 218. 1887.

Nun sagt Hr. Pulfrich[1]) mit Bezug hierauf: „Trotzdem schliesst sich Hr. Hecht in Königsberg der von Hrn. Liebisch auch jetzt noch[2]) festgehaltenen Auffassung an und sucht dessen Ausspruch theoretisch zu begründen.

Mit Rücksicht auf diese Bemühungen, deren Resultat obigen Formeln entgegenläuft, etc.“ und gibt dann für seine Ansicht einen neuen Beweis.

Was nun die beiden von Hrn. Pulfrich gelieferten Beweise für seine Ansicht betrifft, so will ich versuchen, die Fehler in denselben nachzuweisen. In Bezug auf die Bezeichnungen muss ich auf die oben citirten Originalarbeiten verweisen.

In dem ersten Beweis betrachtet Hr. Pulfrich „ein Lichtstrahlenprisma $NCP - ABP$“, das von parallelen Lichtstrahlen erfüllt wird, welche auch nach der Brechung parallel bleiben und nach den Grundsätzen der Dioptrik in einem Punkte der Brennebene des Fernrohrobjectivs vereinigt werden. Eine solche Betrachtung hat für die Breite des Lichtbündels[3]), welches in das Fernrohr tritt nnd die Deutlichkeit des Bildes beeinflusst, Bedeutung, aber nicht für die Neigung der Grenze der Totalreflexion. Um diese zu behandeln, muss man eben verschieden gerichtete Lichtstrahlen betrachten.

Bei dem zweiten Beweis liegt der Fehler in folgendem Schluss: „OT sei die Schnittlinie der Tangentialebene mit der Prismenfläche und deshalb TOB die Tangentialebene an den gebrochenen Strahlenkegel.“ In diesem Schlusse liegt die Voraussetzung, dass die Tangentialebene an die Strahlenkegel vor und nach der Brechung sich in einer Linie schneiden müssen, die der Prismenfläche parallel geht. Diese Voraussetzung ist irrig, ihre Annahme nach den aus dem ersten Beweis hervorgehenden Grundanschauungen aber erklärlich. Aus dieser Uebereinstimmung der Grundanschauungen folgt naturgemäss die Uebereinstimmung der aus beiden Beweisen abgeleiteten Formeln.

1) Pulfrich, Wied. Ann. **31.** p. 735. 1887.
2) Pulfrich, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil. **5.** p. 194. Anm. 1. 1887.
3) Hecht, N. Jahrb. f. Min. etc. **2.** p. 186. 1886.

Zum Schluss sagt Hr. Pulfrich, dass das aus meiner Formel folgende Zusammenfallen von Tangentialebene und Einfallsebene (für $i = 90^0$) unmöglich sei und den Thatsachen nicht entspräche, während nach seiner Ansicht die Grenze in diesem Falle immer vertical erschiene.

Welche von diesen beiden Ansichten die richtige ist, lehrt eine genauere Betrachtung der Gleichung des Brechungsgesetzes und ihres Differentials:

$$\sin i = n \sin r, \qquad \cos i . di = n \cos r . dr.$$

Ist $\cos i = 0$, so muss $dr = 0$ oder $1/di = 0$ sein.

Der erste Fall tritt nur ein, wenn r gerade ein Maximum oder Minimum erreicht hat. Es wird dann auch $S_1 = 0$, und man müsste eine weitere Untersuchung über den Werth von tg S anstellen.

Ist aber $1/di = 0$, so bedeutet das eben, dass die Grenze horizontal liegt.

Mineralogisches Inst. der Univ. Königsberg i. Pr.

VII. *Photographische Fixirung der durch Projectile in der Luft eingeleiteten Vorgänge; von E. Mach und P. Salcher.*

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. der Wiss. zu Wien vom 21. April 1887; mitgetheilt von den Herren Verf.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1—17.)

1. Die Wirkungen, welche Projectile von grosser Geschwindigkeit durch den Druck der vor denselben verdichteten Luft ausüben, sind den Artilleristen wohl bekannt. Melsens hat die hierher gehörigen Erscheinungen zum Gegenstand einer besonderen Experimentaluntersuchung gemacht[1]) und hat auch versucht, die verdichtete Luft aufzufangen. Melsens' Aufmerksamkeit wurde, wie es scheint,

1) Melsens, Ann. de chim. et de phys. (5) 25. 1882.

zuerst durch die eigenthümlichen Vorkommnisse an Schusswunden auf dieses Gebiet geleitet.[1])

Bei Gelegenheit einer früheren, gemeinschaftlich mit J. Wentzel ausgeführten Arbeit[2]) beabsichtigte Mach, die Luftverdichtung vor dem Projectil nach der Schlierenmethode[3]) sichtbar zu machen und durch Momentphotographie zu fixiren. Die betreffenden Versuche ergaben zwar zunächst ein negatives Resultat, doch überzeugte sich Mach, da sehr nahe verwandte Aufgaben (das Photographiren eines fliegenden Projetils und einer Schallwelle in der Luft) ohne sonderliche Schwierigkeit gelöst werden konnten, dass das negative Ergebniss nicht an der Methode, sondern vor allem an der zu kleinen Projectilgeschwindigkeit (von höchstens 240 $\frac{m}{sec}$) lag, welche bei diesen Versuchen angewandt werden konnte.[4]) In der That kann, wie dies alsbald ersichtlich werden soll, nur bei Projectilgeschwindigkeiten, welche die Schallgeschwindigkeit in der Luft übersteigen, ein ausgiebiges Resultat erwartet werden.

Wir haben uns nun zur Lösung der in theoretischer und praktischer Hinsicht interessanten Aufgabe verbunden. Das Ziel und die Mittel der Untersuchung, in allen wesentlichen Punkten die schon in der vorerwähnten Arbeit angewandten, wurden von Mach angegeben, die sämmtlichen Versuche aber, mit Ausnahme einiger zur Erläuterung angestellten, wurden von Salcher ausgeführt, welcher hierbei in höchst

---

1) Melsens, Soc. roy. des sc. medic. Bruxelles 1872.

2) Mach u. Wentzel, Wien. Ber. 92. II. Abth. p. 225. 1885.

3) Toepler, Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Bonn 1864.

4) Mach u. Wentzel, l. c. p. 636, sagen darüber: „Wir hegten bei Beginn unserer Versuche die Hoffnung, dass es uns gelingen werde, die von Projectilen mitgeführten Luftmassen nach der Schlierenmethode sichtbar zu machen und durch Photographie zu fixiren. Dies ist uns zwar nicht gelungen, wir sind aber nach den Versuchen, die wir gleich anführen werden, überzeugt, dass dies nur an der Kleinheit der Projectile und der geringen Projectilgeschwindigkeit lag, welche wir im Zimmer anwenden konnten. Das Sichtbarmachen dieser Luftmassen scheint uns für ballistische und physikalische Zwecke nicht ohne Interesse, und wir haben die Absicht, hierauf zurückzukommen.

dankenswerther Weise von Prof. A. L. Riegler (in Fiume) unterstützt wurde. Das erwartete und theilweise auch der Form nach vorausgesagte Resultat wurde hierbei wirklich erzielt und erschien schon auf dem ersten Bilde fixirt.[1]) In dem Folgenden erlauben wir uns an die Beschreibung der Versuche und der gewonnenen Bilder die Darlegung der Ansichten anzuschliessen, zu welchen uns die Analyse der Bilder geführt hat.

2. Der Schliessungskreis einer Flaschenbatterie *F* (Fig. 4) enthielt zwei Unterbrechungsstellen *I* und *II*. Bei *I* bestehen die Electroden aus in Glasröhren eingeschlossenen Drähten. Das hindurchfliegende Projectil *P* zerschlägt die Röhren und löst die Entladung bei *I* und *II* aus. Der zum Theil abgeblendete Funke *II* beleuchtet das Projectil vor dem Objectiv *O*, welches letztere von dem Funken *II* auf dem Objectiv der photographischen Kammer *K* ein Bild entwirft, das ganz oder theilweise abgeblendet wird. Das Projectil mit den Electroden, dem Funken bei *I* und den Dichtenänderungen in der Luft bildet sich auf diese Weise bei der Momentanbeleuchtung ab, die in dem geeigneten Zeitpunkt von dem Projectil selbst im verdunkelten Zimmer ausgelöst wird.

Als Kopf des Schlierenapparates (*O*) wurde das Objectiv eines photographischen Apparates von Voigtländer von 10,5 cm Oeffnung und 38,2 cm Brennweite, zum Photographiren ein Steinheil'scher Apparat verwendet.

Die Entfernung *IIO* betrug 48 cm, *OK* 230 cm. Die Entfernung der Mündung des Gewehrlaufes von den Electroden *I* variirte in verschiedenen Versuchen von 2—4 m. Die Beleuchtungsbatterie variirte ebenfalls, und man blieb schliesslich bei einer Flasche stehen, deren Capacität auf 410 cm geschätzt, und die zu 6—7 mm Schlagweite ge-

1) Allerdings wagten wir noch nicht, die auf dem ersten ohne Abblendung gewonnenen Bilde erscheinende Grenzcurve als die gesuchte anzusehen. Dies geschah erst, als bei späteren Versuchen mit Abblendung dieselbe Curve ganz scharf hervortrat. Mach hat sich übrigens überzeugt, dass genügend starke Luftschlieren, z. B. von starken Funkenwellen, auch ohne alle Abblendung sichtbar sind.

laden wurde. Zu grosse Capacitäten bedingen nämlich eine zu grosse Funkendauer, wodurch die Bilder bei den hohen Projectilgeschwindigkeiten unscharf werden, ja wegen discontinuirlicher Entladung selbst mehrfach auftreten.[1])

Die Versuche wurden ausgeführt:

1) mit einem Werndl-Infanteriegewehr, Anfangsgeschwindigkeit bei verstärkter Patrone 438 $\frac{m}{sec}$ ($\pm 5 \frac{m}{sec}$), Geschossdurchmesser 11 mm, Geschosslänge 27 mm;

2) mit einem Werndl-Carabiner, Anfangsgeschwindigkeit 327—339 $\frac{m}{sec}$, je nach der Pulverladung;

3) mit einem Guedes-Infanteriegewehr, Anfangsgeschwindigkeit nach einer empirischen Formel von Hebler berechnet 522 $\frac{m}{sec}$, nach Versuchen mit dem ballistischen Pendel 530 $\frac{m}{sec}$ (nach officiellen Angaben 505), Caliber 8 mm, Geschosslänge 33 mm.

Zur Photographie wurden käufliche Trockenplatten (Bromsilbergelatine) verwendet. Die Bilder mussten, um mit dem gegebenen Licht auszureichen, klein aufgenommen werden. Einige der erhaltenen Negative sind in etwa dreifacher Vergrösserung auf der Tafel wiedergegeben. Die Grenze der Luftverdichtung erscheint hell oder dunkel bei verticaler Schneide der Blendungen des Schlierenapparates, theilweise hell und theilweise dunkel bei horizontaler Stellung der Blendungsränder, was keiner besonderen Erläuterung bedarf. Das Geschoss erscheint im Negativ hell auf dunklem Grunde, und die Grenzen desselben treten durch die Beugung des Lichtes scharf hervor. Im ganzen wurden etwa 80 Aufnahmen gemacht, die grossentheils als sehr gelungen zu bezeichnen sind.

3. Die Versuchsergebnisse sind, kurz zusammengestellt, folgende:

1) Eine optisch nachweisbare Verdichtung vor dem Projectil, beziehungsweise eine sichtbare Grenze derselben zeigt sich nur bei Projectilgeschwindigkeiten, welche die Schallgeschwindigkeit von rund 340 $\frac{m}{sec}$ übersteigen. So ergaben

1) Manche der hierher gehörigen Erscheinungen sind noch nicht ganz aufgeklärt. Wir kommen bei anderer Gelegenheit auf dieselben zurück.

die Versuche mit dem Carabiner ebenso wenig ein Resultat, als die älteren von Mach und Wentzel. Dagegen ist die Verdichtungsgrenze bei den Versuchen mit dem Werndl- und Guedes-Gewehr bei richtiger Disposition stets sehr schön und scharf sichtbar.

2) Bei genügender Projectilgeschwindigkeit erscheint auf dem Bilde die Grenze der vor dem Projectil verdichteten Luft ähnlich einem das Projectil umschliessenden Hyperbelast, dessen Scheitel vor dem Kopf des Projectils und dessen Axe in der Flugbahn liegt. Denkt man sich diese Curve um die Schusslinie als Axe gedreht, so erhält man eine Vorstellung von der Grenze der Luftverdichtung im Raume. Aehnliche, aber geradlinige Grenzstreifen gehen von der Kante des Geschossbodens divergirend und symmetrisch zur Schusslinie nach rückwärts ab. Aehnliche, aber schwächere Streifen setzen endlich an anderen Punkten des Geschosses an. Alle diese Streifen schliessen etwas kleinere Winkel mit der Schusslinie ein als die Aeste der ersterwähnten Grenzlinie. Bei grösserer Projectilgeschwindigkeit werden die Winkel der Grenzstreifen mit der Schusslinie kleiner.

3) Bei der grössten bisher angewandten Geschwindigkeit tritt eine neue Erscheinung deutlich hervor. Der Schusscanal erscheint hinter dem Projectil mit eigenthümlichen Wölkchen erfüllt, deren Bedeutung alsbald näher erörtert werden soll.

4. Um zum Verständniss der Erscheinungen zu gelangen, denken wir uns zunächst einen unendlich dünnen Stab ab, Fig. 5, von beträchtlicher Länge, welcher nach der Richtung ba mit einer die Schallgeschwindigkeit übersteigenden Geschwindigkeit in der Luft bewegt wird. Derselbe wird bei a unausgesetzt unendlich kleine Verdichtungen erzeugen, welche sich als Schallwellen ausbreiten. Die betreffenden Huygens'schen Elementarwellen werden als Enveloppe einen Kegel bilden, dessen Schnitt mit der Zeichnungsebene durch man dargestellt ist. Bezeichnen wir den Winkel mab mit α, die Schallgeschwindigkeit mit v, die Progressiv-

geschwindigkeit (Projectilgeschwindigkeit) des Stabes mit ω, so ist $v/\omega = \sin\alpha$.

In ähnlicher Weise geht eine kegelförmige Verdünnungswelle von dem Stabende b aus, für welche dieselbe Gleichung gilt.

Für $\omega = v$ wird $\sin\alpha = 1$; das Stabende a berührt eben alle Elementarwellen, welche es auf seinem Wege erzeugt hat. (Fig. 6.) Für das Stabende b gilt dieselbe Bemerkung.

Wird aber $\omega < v$, so verliert die Gleichung ihren geometrischen Sinn. Gehen wir, um zu erfahren, was in diesem Fall vorgeht, auf die ursprüngliche Vorstellung zurück, so sehen wir, dass der Stab in diesem Fall von den Elementarwellen überholt wird, dass dieselben sich überhaupt nicht wirksam sammeln, sondern sich zerstreuen, ähnlich wie dies nach der Huyghens'schen Vorstellung für den gebrochenen Lichtstrahl im Falle der totalen Reflexion stattfindet.

Wäre beispielsweise das Stabende, welches sich mit der halben Schallgeschwindigkeit bewegt, in a angelangt, so sind die Elementarwellen, die das Ende zuvor in den Punkten m, n, o, p erzeugt hatte, und welche einstweilen die Radien $2.ma$, $2.na$, $2.oa$, $2.pa$ angenommen haben, weit vorausgeeilt. In der Fig. 7 sind die Elementarwellen mit denselben Buchstaben bezeichnet wie die zugehörigen Erregungsmittelpunkte.

Das Huygens'sche Princip in seiner einfachsten Form ist selbstverständlich nicht ganz correct. Die Fresnel'sche Modification haben wir aber nicht nöthig zu berücksichtigen, da wir hier nicht mit periodischen Erregungen zu thun haben, wie in der Optik.

Schon aus dieser einfachen Betrachtung ersehen wir also, dass:

1) das Auftreten einer scharfen Dichtengrenze an die Bedingung $\omega \gtreqless v$ gebunden ist;

2) dass für $\omega > v$ aus $\sin\alpha$ sich das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit zur Projectilgeschwindigkeit ergibt.

Hiermit ist das erste und theilweise auch das zweite Versuchsergebniss erklärt.

5. Bewegt sich ein Körper von endlichem Querschnitt durch die Luft, so erzeugt er endliche und bei grosser Geschwindigkeit sogar sehr bedeutende Verdichtungen. Solche Verdichtungen pflanzen sich, wie aus theoretischen Untersuchungen (Lagrange, Poisson, Stokes, Earnshaw, Riemann, Tumlirz) hervorgeht, und wie Versuche gelehrt haben, (Regnault, Mach) mit einer Geschwindigkeit fort, welche die normale Schallgeschwindigkeit übersteigt. Ja, man kann behaupten, dass die Schallgeschwindigkeit, da die Luftmasse vor dem bewegten Körper nicht vernichtet werden, noch die Dichte unendlich werden kann, ins Unbegrenzte sich steigern lässt. Mit der Ausbreitung der Welle nimmt allerdings die Verdichtung und mit dieser die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wieder ab.

Uebertragen wir diese Bemerkung auf unseren Fall, so sehen wir, dass die Verdichtung vor dem Projectil bei einer die normale Schallgeschwindigkeit übersteigenden Projectilgeschwindigkeit jedenfalls so weit anwachsen muss, bis die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Projectilgeschwindigkeit gleich geworden ist. Dann fällt der Grund zu weiterer Aenderung weg. Die Verdichtung vor dem Projectil bleibt in ihrer Form und Grösse bestehen. Fingiren wir ein Projectil, das sich seit unendlich langer Zeit mit constanter Geschwindigkeit bewegt, so führt dieses eine Art stationärer Schallwelle mit sich, die in ihrer Form und Dichtengrösse unverändert erhalten bleibt.

Da nun unmittelbar vor dem Kopf des Projectils die grösste Verdichtung liegt, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Projectilgeschwindigkeit gleich ist, da ferner die Dichte und Geschwindigkeit mit der Ausbreitung der Welle abnimmt, so kann die Meridiancurve der Wellengrenzfläche keine geknickte Gerade sein. Verfolgen wir die Curve vom Scheitel nach rückwärts, so muss der Winkel α der Elemente gegen die Schusslinie allmählich abnehmen und sich dem Grenzwerthe arc sin (v/ω) nähern, wie es aus der Betrachtung in 4 hervorgeht und wie es die Bilder thatsächlich zeigen. Dadurch erhält die Meridiancurve Aehnlichkeit mit einem Hyperbelast. Von welcher Art die Curve wirklich

ist, kann durch die vorliegenden Versuche noch nicht ermittelt werden.

Denken wir uns ein Projectil mit der stationären vor ihm befindlichen Schallwelle in gleichförmiger Bewegung. Lassen wir nun die Projectilgeschwindigkeit abnehmen, so eilt der Scheitel der Welle etwas voraus, bis die Dichte so weit vermindert ist, dass die Schallgeschwindigkeit auf den Werth der verkleinerten Projectilgeschwindigkeit gesunken ist. Bei Steigerung der Projectilgeschwindigkeit nähert sich umgekehrt der Projectilkopf dem Scheitel der Welle, steigert die Dichte und mit dieser die Schallgeschwindigkeit auf den höheren Werth der Projectilgeschwindigkeit. Der Scheitel der Welle liegt also bei höheren Projectilgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Umständen näher am Projectilkopf. Die Bilder bestätigen diese Ansicht.

Zuspitzen des Projectils nähert ebenfalls den Wellenscheitel dem Projectilkopf, wofür die Erklärung auf der Hand liegt. Die Verdichtung fällt hier unter gleichen Umständen überhaupt kleiner aus; soll sie denselben Werth erreichen, wie bei stumpfem Projectil und gleicher Geschwindigkeit, so muss sich die Spitze dem Wellenscheitel nähern. Die Bilder zeigen das erwartete Verhalten.

Die Störungen der reinen Kegelform der Wellengrenze sind geringer für die von der Kante des Geschossbodens ausgehende Grenze; denn dort scheidet sich die Verdichtung von der Verdünnung, und die Schallgeschwindigkeit wird nahezu die normale sein. Für die vom Geschossboden ausgehenden Streifen auf unseren Bildern wird also die Gleichung $\sin\alpha = v/\omega$ am besten erfüllt sein, weniger gut für die von anderen Punkten des Projectils ausgehenden Streifen, und die grösste Abweichung derselben wird die Meridiancurve der vorderen Wellengrenze zeigen, indem nur die Asymptoten der als Hyperbel gedachten Curve die Gleichung erfüllen.

Wir haben versucht, mit Hülfe eines Leson'schen (Doppelbrechungs-) Goniometers an den Photographien den Winkel α zu bestimmen. An den kleinen Originalen ist die Einstellung schwierig und dieselbe wird auch nicht merklich

schärfer an den etwa dreimal vergrösserten Bildern, an welchen die Ungleichmässigkeiten der photographischen Schicht sehr störend hervortreten.

Die Projectilgeschwindigkeit ist:

	nach der officiellen Angabe	nach ballistischen Versuchen	nach dem α der Vorderstreifen	nach dem α der Hinterstreifen
für das Werndl-Gewehr	438	445	375	460
für das Guedes-Gewehr	505	530	465	570

Von den in der zweiten Columne angeführten Versuchen mit einem improvisirten ballistischen Pendel konnten nur wenige angestellt werden, da das Pendel sehr rasch zu Grunde ging. Wie ersichtlich, ergibt das α der Vorderstreifen eine zu kleine, das α der Hinterstreifen eine zu grosse Projectilgeschwindigkeit. Nimmt man die officiell angegebene Projectilgeschwindigkeit als richtig an, so ist es möglich, aus den Vorderstreifen die Steigerung der Schallgeschwindigkeit zu bestimmen. Dieselbe beträgt an der Grenze des Gesichtsfeldes noch bis 400 $\frac{m}{sec}$. Die Verkleinerung des α mit der Vergrösserung von ω tritt übrigens unzweifelhaft hervor.

Auf eine Erklärung der Streifen, welche zwischen der vorderen und hinteren Wellengrenze liegen, wollen wir hier noch nicht eingehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselben Unregelmässigkeiten der Reibung ihren Ursprung verdanken und mit dem Sausen des Projectils zusammenhängen.

Der blosse Anblick der Bilder lehrt, dass die Luftverdichtungen vor dem Projectil sehr bedeutende sein müssen. Sie sind jedenfalls von derselben Ordnung, wie jene der Funkenwellen, für welche Mach bei früheren Versuchen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bis zu 700 $\frac{m}{sec}$ constatirt[1]) und für deren schwächste Mach und v. Weltrubsky Verdichtungswerthe von 0,15 einer Atmosphäre beobachtet haben.[2])

1) Mach u. Sommer, Wien. Ber. **75.** p. 101. 1877; Mach, Tumlirz u. Kögler, Wien. Ber. **77.** p. 7. 1878.

2) Mach u. v. Weltrubsky, Wien. Ber. **78.** p. 551. 1878.

6. Betrachten wir nun die eigenthümlichen Wölkchen, welche bei sehr hoher Projectilgeschwindigkeit im Schusscanal hinter dem Projectil auftreten. Diese Wölkchen erscheinen fast regelmässig und symmetrisch wie Perlen auf eine längs der Schusslinie gezogene Schnur aufgereiht und haben ganz das Aussehen der Wölkchen von erwärmter Luft, welche der electrische Funke beim Durchschlagen der Luft zurücklässt, in welchen man, nach der Schlierenmethode beobachtend, deutlich Wirbelbewegungen erkennt.

Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass hinter dem Projectil solche auf der Schusslinie aufgereihte Wirbelringe entstehen, weil die zunächst den hinteren Theil des Projectilmantels umgebende Luft wegen der Reibung mit geringerer Geschwindigkeit in den luftverdünnten Schusscanal einströmt, als die die erstere einschliessende Luft. Alle Bedingungen für das Auftreten von Wirbelringen sind hier gegeben, um so mehr, als bei genügender Projectilgeschwindigkeit und genügendem Projectildurchmesser am Boden ein wirkliches Vacuum entstehen kann, in welches hinein eine discontinuirliche Flüssigkeitsbewegung stattfindet.

Eine Schwierigkeit liegt nur in der Frage: Wieso sind diese Wirbelringe nach der Schlierenmethode sichtbar? Man kann nach dieser Methode nur Differenzen der Brechungsexponenten, aber nicht Bewegungen der Luft an sich sehen. Wären die Wölkchen durch Druck verdichtete oder verdünnte Luft, so müssten sie Anlass zur Bildung einer Schallwelle, also zu der bereits bekannten Erscheinung geben. Die Wölkchen erfüllen aber noch weit hinter dem Projectil den cylindrischen Schusscanal.

Die Wölkchen können also nur aus einem von der Luft verschiedenem Gas oder aus Luft von anderer (höherer) Temperatur bestehen. Man denkt zunächst an das Eindringen der Explosionsgase aus dem Gewehrlauf in den Schusscanal. Die Gewehrmündung war aber bei diesen Versuchen über 4 m von der photographirten Stelle entfernt. Dann müssten auch die Wölkchen, welche dem Projectil näher und weiter von der Laufmündung liegen, grösser sein. Die Bilder zeigen bei aufmerksamer Betrachtung das umge-

kehrte Verhalten; die weiter vom Projectil entfernten Wölkchen haben sich etwas ausgedehnt.

Die einfachste Auffassung ist also wohl, dass die Luft wirbelbildend in den Schusscanal einströmt, durch Reibung und Zusammenstoss bei der discontinuirlichen Bewegung sich erwärmt[1]) und dadurch sichtbar wird.

Weitere Versuche, die sich nicht auf die optische Beobachtung beschränken können, werden wohl auch diese Frage zur Entscheidung bringen.

7. Ueberschauen wir das Bild, welches wir von der Luftbewegung um ein Projectil gewonnen haben, so erkennen wir die Aehnlichkeit mit einer uns längst bekannten Erscheinung. Ein sich schnell im Wasser vorwärts bewegendes Schiff ab, Fig. 8, erzeugt im Wasser analoge Vorgänge wie das Projectil in der Luft. Die vordere und hintere Wellengrenze ist deutlich zu sehen, nicht minder die Wirbel im Kielwasser. Man kann die Erscheinung im Kleinen jeden Augenblick nachahmen, wenn man ein Stäbchen mit dem Querschnitt ab in einen grossen Wasserbehälter taucht und fortbewegt. Bei einer Geschwindigkeit, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen übersteigt, treten die Wellengrenzen sofort hervor. Die Wirbel hinter dem Stäbchen werden bei langsamer Bewegung leicht beobachtbar, wenn man das Wasser mit Goldbronze bestäubt.

Da es nur auf die Relativbewegung des Wassers und des starren Körpers ankommt, so tritt dieselbe Erscheinung an einem ruhenden Brückenpfeiler auf, gegen welchen das Wasser strömt. Der Vorgang ist hier sogar noch reiner, weil die Störung durch den Motor des Schiffes wegfällt. Natürlich muss auch hier die Stromgeschwindigkeit den Werth der Wellengeschwindigkeit übersteigen, wenn die Wellengrenzen auftreten sollen.

---

1) Sowie sich die aus einem Handblasebalg austretende, auf ein Hinderniss treffende Luft merklich erwärmt, was man durch Blasen gegen eine Thermosäule sofort zeigen kann. Nach den Versuchen von Joule mit einem in der Luft geschwungenen Thermometer (Scientific papers, 1. p. 399), würde sich für eine Projectilgeschwindigkeit von 340 m/sec eine Temperaturerhöhung von etwa 47° C. ergeben.

8. Die letzte Bemerkung lehrt uns, die Luftbewegung um das Projectil von einem neuen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Man kann jeden Zug ebener Schallwellen auch als eine stationäre Strömung ansehen, wenn man sich das Medium mit der Schallgeschwindigkeit dem Fortpflanzungssinne der Wellen entgegenströmend denkt. Für den ruhenden Beobachter stehen dann die Wellen, wie etwa die Fluthwelle für den Beobachter auf dem Monde steht, und die Erde unter derselben sich fortdreht.

Auch die vom Projectil erregte Welle, die wir schon gelegentlich als eine stationäre bezeichnet haben, kann, wenn wir uns das Projectil ruhend und die Luft mit der Projectilgeschwindigkeit gegen dasselbe strömend denken, als eine stationäre Strömung aufgefasst werden.

Im allgemeinen genügt die Kenntniss der Dichte für jeden Punkt nicht, um den weiteren Verlauf einer Schallwelle anzugeben. Auch die Geschwindigkeiten der Theilchen müssen noch bekannt sein. Selbst eine gegebene Verdichtung in einer Röhre kann sich ja, wie schon Euler wusste, je nach den Geschwindigkeiten der Theilchen in einem oder dem anderen Sinne fortpflanzen oder gar in zwei Wellen theilen. Wird aber eine Welle durch Bewegung eines starren Körpers erregt, so sind mit den Dichten auch die Geschwindigkeiten bestimmt. Kann ferner die Welle als eine stationäre Strömung aufgefasst werden, so sind die Geschwindigkeiten ebenfalls durch die Dichten bestimmt.

Wenngleich die analytische Behandlung unserer Aufgabe wegen der Strömung in einem dreidimensionalen Raum, wegen des Einflusses der Reibung, wegen der Form des Projectils u. s. w. noch immer schwierig genug bleibt, so sind doch Aufgaben, welche stationäre Strömungen betreffen, im allgemeinen leichter zu lösen. Wir können zunächst die analytische Behandlung vorbereiten, indem wir uns auf Grund der noch nicht zureichenden Versuchsergebnisse ein schematisches und qualitatives Bild des Vorganges entwickeln.

Von den Erfahrungen über Funkenwellen[1]) ausgehend,

1) Mach u. v. Weltrubsky, l. c.

nehmen wir an, dass die Dichtenordinaten auf einer der Projectilaxe parallelen Geraden aufgetragen, die Curve Fig. 9 ergeben, wobei v die vordere Wellengrenze, h die vom Projetilboden ausgehende Grenze bedeutet. Wir nehmen ferner an, dass die Ordinaten desto kleiner werden und sich desto mehr den Ordinaten einer Sinuswelle annähern, je weiter die Gerade von der Projectilaxe entfernt ist. Wenn man hiernach die Punkte gleicher Dichte (oder gleichen Druckes) verbindet, erhält man beiläufig die in Fig. 10 dargestellten Curven gleichen Druckes.[1]) Die betreffenden Curven lassen sich nach dem Nobili-Guébhard'schen[2]) Verfahren veranschaulichen, indem man ein versilbertes Kupferblech auf den Boden eines mit einer Metallsalzlösung gefüllten Gefässes legt, einen nichtleitenden Cylinder, dessen Basis dem Querschnitt des Projectils entspricht, darauf stellt, nach vv und hh gebogene Bleche eintaucht, die man mit der Mitte der galvanischen Batterie verbindet und an der der Projectilspitze entsprechenden Stelle etwa den positiven, am Projectilboden den negativen Poldraht der galvanischen Batterie einsenkt. Bei dieser Darstellung ist auf die Discontinuität am Geschossboden noch keine Rücksicht genommen.

Die Stromlinien, welche die dargestellten Druckcurven senkrecht durchschneiden, lassen sich in die Fig. 10 leicht einzeichnen. Sie gehen von der Geschossspitze divergirend nach vorn, theilweise auch nach rückwärts zum Geschossboden, an welchem auch von rückwärts her aus der Ferne kommende Stromlinien einmünden. In der That wird die ruhende Luft dem Geschosse theilweise nach vorn ausweichen, theilweise nach rückwärts abströmen und theilweise von rückwärts nachfolgen.

Strömt die Luft mit der Projectilgeschwindigkeit gegen das ruhende Geschoss, so haben wir die Geschwindigkeiten des vorerwähnten Falles geometrisch (nach dem Princip der Streckenrechnung) zur Transportgeschwindigkeit hinzuzu-

1) Selbstverständlich dürfen die vorderen Aeste der Curven sich in Wirklichkeit nicht berühren, wie dies die Unvollkommenheit des Holzschnittes mit sich bringt, sondern müssen hart nebeneinander verlaufen.

2) Mach, Wien. Ber. 86. II. Abth. p. 8. 1882.

addiren. Wir sehen dann, dass die Lufttheilchen an der Geschossspitze ihre Geschwindigkeit vermindern; die vorher parallelen Bahnen weichen dem Geschoss aus und schliessen sich wieder hinter demselben. Bringt man einen Eisenstab, dessen Querschnitt dem Längsschnitt des Projectils entspricht, in die Gebläseflamme eines Glasblasetisches und wirft feine Eisenfeilspäne (oder *ferrum limatum*) in die Flamme, so kann man die eben angedeutete Erscheinung ganz wohl an den fortgeführten glühenden Theilchen beobachten.[1])

9. Die gegebene Darstellung ist von Vollständigkeit und Strenge noch weit entfernt. Doch bringt sie die Vorgänge der Anschauung näher und leitet die Aufmerksamkeit auf die Punkte, welche durch Versuche noch näher zu ermitteln sind. Hierher gehört zunächst die quantitative Ermittelung der Drucke in der Umgebung des Projectils. Es erscheint ganz wohl als möglich, dieselben in ähnlicher Weise zu bestimmen, wie dies Mach und v. Weltrubsky[2]) für Funkenwellen gethan haben. Auch in Bezug auf den Einfluss der Reibung, der Rotation des Geschosses, sowie der Discontinuität hinter dem Projectil sind die bisher angestellten Versuche noch unzureichend. Hoffentlich wird die Weiterführung dieser Versuche auch für den Ballistiker von Interesse sein. Man sieht jetzt schon, dass die Energie des Geschosses theils zur Unterhaltung einer gewaltigen Schallwelle, theils zur Erzeugung von Wirbeln verwendet wird. Die empirischen Widerstandsgesetze können dadurch eine theoretische Grundlage und Aufklärung erhalten. Nicht minder können nach dem Princip der Aehnlichkeit der Flüssigkeitsbewegung, wie dies Froude[3]) bei seinen Studien über Schiffe gethan hat, die an kleinen Modellen gewonnenen Versuchsergebnisse zur rationellen Verbesserung der Form grösserer Geschosse verwerthet werden.

10. Wir können nicht unterlassen, zu erwähnen, dass unsere Untersuchung wesentlich gefördert wurde durch das

1) Vgl. Mach, Optisch-akustische Versuche. Prag 1873. p. 53.
2) v. Weltrubsky, l. c.
3) Froude, Roy. Inst. 1876.

freundliche Entgegenkommen des Hrn. C. Ritter v. Seemann, k. k. Linienschiffscapitäns und Commandanten der Marineacademie in Fiume, des Hrn. J. Werndl, Generaldirectors der steyrischen Waffenfabrikgesellschaft, des Hrn. Linienschiffslieutenants H. Ritter v. Jedina, des kön. Honvedhauptmann A. Edlen v. Gillyen, des k. k. Hauptmanns P. Krajnovic und des k. k. Hauptmanns F. Wallek, wofür wir hiermit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Erklärung der Abbildungen.

Um die Figuren der Tafel nicht durch eingesetzte Buchstaben zu stören, geben wir eine schematische Abbildung: Fig. 11. *pp* Projectil, *ee* Electroden, *f* Funke *I*, *vv* vordere Wellengrenze, *hh* hintere Wellengrenze, *ww* Wirbel.

Die Figuren 12—14 der Tafel stellen Versuche mit dem Werndl-Infanteriegewehr (438 m/sec), 15—17 solche mit dem Guedes-Infanteriegewehr (530 m/sec) dar. In allen Bildern der Tafel geht das Projectil von links nach rechts durch das Gesichtsfeld. In 12, 13, 14 und 16 ist die Kopfwelle, in 15 und 17 die Erscheinung hinter dem Projectil (Achterwelle und Wirbel) dargestellt. Um den Auslösungsfunken *f* ist meist noch ein Stück einer kreisförmigen Funkenwelle sichtbar.

VIII. *Ueber die Erklärung des Waltenhofen'schen Phänomens der anomalen Magnetisirung; von Wilhelm Peukert.*

(Aus dem 95. Bde. der kais. Acad. der Wiss. zu Wien vom 31. März 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die oben genannte Erscheinung, welche zuerst von Dr. A. v. Waltenhofen[1]) an weichen Eisenstäben beobachtet wurde, besteht bekanntlich darin, dass unter gewissen Bedingungen ein Eisenstab in einer Magnetisirungsspirale eine Polarität annehmen kann, welche der von der magnetisirenden Wirkung des Stromes herrührenden entgegengesetzt ist. Diese Erscheinung, welche nur als das Ergebniss einer secundären Wirkung aufzufassen ist, kann

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 48. II. Abth. p. 564. 1863.

dann eintreten, wenn der magnetisirende Strom plötzlich unterbrochen wird. Bei der Untersuchung des magnetischen Rückstandes, welchen electromagnetisirte Eisenmassen nach der Unterbrechung des magnetisirenden Stromes zeigen, fand v. Waltenhofen, dass die Grösse dieses Rückstandes wesentlich von der Art der Unterbrechung abhängt, indem bei allmählicher Unterbrechung durch Einschaltung von immer grösseren Widerständen das magnetische Residuum stets bedeutend grösser war, als bei plötzlicher Unterbrechung des Stromes. In dem letzteren Falle war oft der magnetische Rückstand entgegengesetzt dem verschwundenen temporären Magnetismus des Eisenstabes, welcher also nach der Unterbrechung einen Polwechsel zeigte, und wurde daher von A. v. Waltenhofen als eine anomale Magnetisirung bezeichnet.

v. Waltenhofen hat für diese Erscheinung eine Erklärung gegeben, welche als eine unmittelbare Folgerung aus der Hypothese drehbarer Molecularmagnete sich ergibt unter der Annahme, dass die Bewegungen der drehbaren magnetischen Molecüle des Eisens nur unter dem Einflusse einer inneren Reibung stattfinden können.

v. Waltenhofen sagt diesbezüglich[1]): „Denkt man sich die Molecularmagnete durch eine magnetisirende Einwirkung gedreht, so ist nach der soeben ausgesprochenen Voraussetzung klar, dass sie bei allmählichem Nachlassen und Verschwinden dieser Kraft andere Ruhelagen annehmen müssen, als bei einem plötzlichen Aufhören derselben.

Im ersten Falle werden die Reibungswiderstände, bei der nur langsam gestatteten Bewegung der Molecüle, den vollständigen Rücktritt in die ursprünglichen Gleichgewichtslagen verhindern; im zweiten Falle dagegen wird die Schnelligkeit der rückgängigen Bewegung, nach Maassgabe der grösseren lebendigen Kräfte, welche die Molecüle nach plötzlicher Aufhebung des Spannungszustandes erlangen, dieselben weiter gegen die ursprünglichen Gleichgewichtslagen zurückführen und in manchen Fällen sogar kleine Ueberschrei-

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 48. II. Abth. p. 565. 1863.

tungen dieser Gleichgewichtslagen bedingen können. Geschieht das letztere, so ist auch die weitere Annahme zulässig, dass eine Anzahl von Molecularmagneten jenseits der überschrittenen Gleichgewichtslagen zurückbleiben und somit eine dem aufgehobenen electromagnetischen Zustande entgegengesetzte magnetische Fernwirkung bedingen kann."

Die Erscheinung der anomalen Magnetisirung wurde von späteren Beobachtern wiederholt bestätigt, so von Righi[1]) und auch durch Versuche von Bartoli und Alessandri[2]), welche neuerdings zeigten, dass bei allmählicher Unterbrechung des magnetisirenden Stromes durch Einschaltung immer grösserer Widerstände, wie z. B. von Säulen von Zinkvitriollösung, sich nie die anomale Magnetisirung zeigte.

Fromme[3]), welcher ausgedehnte diesbezügliche Untersuchungen ausgeführt hat, welche auch eine Abhängigkeit des temporären magnetischen Moments eines Eisenstabes von der Art der Stromschliessung ergeben haben, schliesst sich der v. Waltenhofen'schen Erklärung der anomalen Magnetisirung an und sieht auch die Oscillationen der magnetischen Molecüle bei rascher Stromänderung als Ursache der Erscheinung an. Dagegen hält sie G. Wiedemann für eine secundäre Wirkung der bei der Stromunterbrechung auftretenden Inductionsströme und sagt[4]): „Wird der Kreis einer Magnetisirungsspirale plötzlich geöffnet, so entsteht in ihm ein Extrastrom, der noch durch die Abnahme des Momentes des Magnets in ihr verstärkt wird. An den Electroden der Unterbrechungsstelle sammeln sich freie Electricitäten mit grosser Dichtigkeit an, welche sich zum Theil in Funken, zum Theil aber auch durch die Spirale rückwärts ausgleichen und eventuell zu weiteren Oscillationen Veranlassung geben können. Da nun schwächere magnetisi-

1) Righi, Compt. rend. **90.** p. 688. 1880. Beibl. **4.** p. 556. 1880.

2) Bartoli u. Alessandri, Nuov. Cim. (3) **8.** p. 16. 1880. Beibl. **4.** p. 738. Hierher gehören auch die Versuche von Dr. Külp über die magnetische Coërcitivkraft. Carl's Rep. **16.** 1880.

3) Fromme, Wied. Ann. **5.** p. 345. 1878; **13.** p. 323. 1881; **18.** p. 442. 1883.

4) G. Wiedemann, Electricität. **4.** p. 279. 1885.

rende Kräfte den durch eine stärkere Kraft erzeugten permanenten Magnetismus eines Kernes sehr bedeutend vermindern, ja sogar umkehren können, so kann dies auch durch die rücklaufenden Ströme in der Magnetisirungsspirale geschehen und so die permanente Magnetisirung negativ werden. Hierbei brauchen zunächst noch keine Inductionsströme in der Masse des Kernes mitzuwirken."

Eine gelegentliche Discussion mit Hrn. Regierungsrath v. Waltenhofen über die anomale Magnetisirung führte mich auf den Gedanken, durch eine experimentelle Untersuchung diese Wiedemann'sche Erklärung näher zu prüfen. Sind in der That die rückläufigen Oeffnungsinductionsströme als Ursache der anomalen Magnetisirung anzusehen, so dürfte sich bei einer experimentellen Anordnung, durch welche diese Ströme verhindert werden, die Erscheinung nicht zeigen, tritt sie aber trotzdem ein, so würde dies zu Gunsten der v. Waltenhofen'schen Erklärung sprechen.

Bei den diesbezüglichen Versuchen, welche zunächst beschrieben werden sollen und zu denen mir Hr. Regierungsrath v. Waltenhofen dieselben Eisencylinder, an welchen er die Erscheinung zuerst beobachtet hat, freundlichst zur Verfügung stellte, wurde durch Umlegen einer Quecksilberwippe noch vor plötzlicher Stromunterbrechung die Magnetisirungsspirale kurz geschlossen, sodass also die oben erwähnten rückläufigen Oeffnungsinductionsströme nicht zu Stande kamen.

Ich benutzte bei den Versuchen das v. Waltenhofen'sche Electromagnetomter[1]; die Magnetisirungsspiralen desselben, welche 91 mm lang, bei 30 mm innerem und 73 mm äusserem Durchmesser, aus 6 × 24 Lagen eines 3 mm dicken Kupferdrahtes bestehen, befanden sich in je gleicher Entfernung östlich, beziehungsweise westlich, einer genau gearbeiteten Bussole gegenüber und waren so verbunden, dass bei Durchleitung des Stromes sich ihre Wirkungen auf die Nadel compensirten. Diese war 3 cm lang und mit 4,5 cm langen

1) Eine genaue Beschreibung des Apparates findet sich Wien. Ber. (2) **48.** p. 521. 1863.

Aluminiumzeigern versehen, welche auf einer Kreistheilung spielten. Die beiden Eisencylinder, mit welchen ich experimentirte, hatten eine Länge von 103 mm und 28, beziehungsweise 28,3 mm Durchmesser.

Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, dass zunächst die genaue Compensation der beiden Magnetisirungsspiralen auch beim stärksten Strome controlirt wurde, hierauf wurde der Eisencylinder in die Magnetisirungsspirale eingeführt, der Strom geschlossen und durch allmähliche Ausschaltung von Widerständen auf eine gewisse Intensität gebracht. Nachdem der Eisencylinder kurze Zeit (einige Secunden) der magnetisirenden Wirkung des Stromes ausgesetzt war, wurde dieser durch rasches Umlegen einer Wippe plötzlich unterbrochen und noch vor der Unterbrechung durch einen Nebenschluss, bestehend aus einem kurzen dicken Kupferdrahte, die Magnetisirungsspirale kurz geschlossen.

Da es mir nun, wie nachstehende Zusammenstellung der Versuchsdaten zeigt, bei der beschriebenen experimentellen Anordnung wiederholt gelungen ist, eine anomale Magnetisirung zu beobachten, scheint mir diese Thatsache für die Richtigkeit der v. Waltenhofen'schen Erklärung zu sprechen. Die in der Tabelle enthaltenen temporären Momente sind nach der Formel:

$$M = \tfrac{1}{2}\, e^3 H \left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{l^2}{e^2}\right) \operatorname{tg} \alpha$$

gerechnet. Hierbei ist die Horizontalintensität $H = 0{,}209$, die Entfernung e des Drehpunktes der Nadel von der Mitte des Eisencylinders = 33 cm und als Poldistanz l des Kernes nach F. Kohlrausch und Hallock 0,83 seiner Länge gesetzt.

Nur der Vollständigkeit wegen sind in die Tabelle auch jene Fälle aufgenommen, wo der negative Rückstand blos 0,1 war; es soll aber damit diesen Werthen wegen der denselben anhaftenden Unsicherheit keine besondere Bedeutung beigelegt werden, da die anderen Werthe für den Nachweis genügen dürften, dass bei der beschriebenen Anordnung des Versuchs eine anomale Magnetisirung eintreten kann.

Nr.	Stromstärke in Ampère	Ablenkung	Temporäres magnet. Moment	Magnetischer Rückstand	
1	8,4	66,3	8267,9	−0,3	Eisencylinder I.
2	8,5	66,2	8228,9	−0,4	
3	8,4	66,2	8228,9	−0,3	
4	5,1	55,1	5202,6	−0,1	
5	8,5	66,7	8427,3	−0,1	
6	8,5	66,7	8427,3	−0,3	
7	8,5	66,4	8307,3	− 0,5	Eisencylinder II.
8	8,5	67,1	8591,9	−0,1	
9	8,4	66,8	8468,0	−0,1	
10	8,5	66,3	8267,9	−0,1	
11	9,0	68,0	8983,0	−0,1	
12	9,0	67,9	8938,1	−0,1	
13	9,0	67,9	8938,1	− 0,1	
14	8,5	66,9	8508,9	−0,1	
15	8,5	66,9	8508,9	−0,1	
16	12,0	73,0	11871,2	−0,1	

Allerdings wären noch die in der Masse des Eisens beim schnellen Unterbrechen des magnetisirenden Stromes auftretenden alternirenden Inductionsströme bei der Erklärung der anomalen Magnetisirung in Betracht zu ziehen, wie dies auch G. Wiedemann[1]) thut, doch dürfte in diesen, schon mit Rücksicht auf ihre Dauer, kaum die Ursache der Erscheinung zu suchen sein.

Bemerkt sei noch, dass die hier mitgetheilten Versuchsdaten jene Werthe aus vielen Versuchen sind, bei welchen sich eben die Erscheinung zeigte; in den überwiegend meisten Fällen war bei plötzlicher Stromunterbrechung der Rückstand Null, und nur in wenigen Fällen betrug er einige Zehntelgrade in positivem Sinne. Das Gelingen des Versuchs lässt sich nicht von vornherein voraussagen, es ist immer ein mehr oder weniger zufälliges, doch kommt es hierbei, wie bereits bekannt, auf ein möglichst plötzliches Unterbrechen des Stromes an; auch scheint die Stromstärke selbst von wesentlichem Einflusse zu sein, da die Erscheinung in den meisten Fällen bei derselben Stromstärke eintrat, trotzdem ich auch bei sehr verschiedenen anderen Strom-

1) G. Wiedemann, Beibl. 5. p. 65. 1881 u. Die Lehre von der Electricität. 4. p. 279. 1885.

intensitäten arbeitete. Die mitunter etwas verschiedenen temporären Momente für die gleiche magnetisirende Stromstärke dürften davon herrühren, dass der magnetisirende Strom nicht in allen Fällen in ganz gleicher Weise seine Maximalintensität erreichte, da bekanntlich das temporäre Moment nicht unabhängig ist von der Art der Zunahme des magnetisirenden Stromes.

K. k. electrotechn. Institut zu Wien.

IX. *Zur magnetelectrischen Induction;*
von Edm. Hoppe.

(Hierzu Taf. II Fig. 18—19.)

In zwei früheren Mittheilungen[1]) habe ich Beobachtungen mitgetheilt, welche zum Theil darauf gerichtet waren, die Edlund'sche Theorie der unipolaren Induction und deren Anwendung auf die electrischen Erscheinungen der Atmosphäre als irrthümlich nachzuweisen, zum Theil die Frage behandelten, ob überhaupt ein rotirender Magnet freie Electricität auf seiner Oberfläche erzeugen könne. Besonders die letzte Frage forderte eine eingehendere Untersuchung, zumal meine damaligen Experimente mit negativem Resultat verlaufen waren. Jedem Versuche mit negativem Resultat kann vorgeworfen werden, dass die Methode oder der Messapparat ungenügend war. In der That ist von Hrn. Budde[2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass das Electrometer wohl zu unempfindlich gewesen sei, solche geringe Mengen nachzuweisen, und Hr. Edlund[3]) glaubt berechnet zu haben, dass mit einem Electrometer überhaupt diese Mengen nicht nachgewiesen werden können, indem ein Thomson'sches Electrometer höchstens 0,0025 Daniell zu messen gestatte, und die electromotorische Kraft der in Frage kommenden Induction

1) Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886; 29. p. 544. 1886.
2) Budde, Wied. Ann. 30. p. 388. 1887.
3) Edlund, Wied. Ann. 30. p. 657. 1887.

weit unter dieser Grenze bleibe. Was diese Berechnung angeht, so trifft sie für meinen Apparat nicht zu, da durch Messung am Galvanometer die electromotorische Kraft des Stromes sich um mehr als das Fünffache höher erwies, als Hrn. Edlund's Berechnung zulässt, selbst bei der geringsten der angewandten Rotationsgeschwindigkeiten. Bei den schnelleren und gleichmässigen Rotationen des Magnets ergaben sich erheblich höhere Werthe bis zu $^1/_{200}$ Volt.

Wenn nun nach Edlund's Theorie der Sitz dieser electromotorischen Kraft in dem mitrotirenden Leitertheile liegt, so würde die Spannungsdifferenz an dem Ende der Axe *b* und dem Rande vom Ringe *d* (Fig. 18), da der Widerstand dieses Theils der Leitung ganz minimal ist, nahezu dieselbe Grösse erreichen müssen, und wir hätten am Ende dieser Leitung ein verhältnissmässig hohes Potential zu erwarten. Für die $2^1/_2$ m lange feste Leitung bis zum Electrometer tritt wegen des höheren Widerstandes eine erhebliche Einbusse auf, die jedoch nicht so gross ist, dass wir nicht eine Messung bei geeigneter Anordnung machen könnten, wie unten gezeigt wird. Vor allem aber hat Hr. Edlund bei seiner Berechnung ausser acht gelassen, dass die Grenze der Empfindlichkeit für ein Electrometer Edelmann'scher Construction durchaus nicht so hoch liegt; ob beim Thomson'schen auch eine so verschiedene Empfindlichkeit leicht erreicht werden kann, vermag ich nicht anzugeben, da mir ein solches Electrometer nicht zur Verfügung steht. Das von mir benutzte Edelmann'sche Electrometer gab bei ursprünglicher Aufstellung in Quadrantschaltung (nach Hallwachs' Bezeichnung) bei 1 Volt Potentialdifferenz einen Ausschlag von 180 Scalentheilen rechts und links, es würde so also auch die Thomson'sche Zahl 0,0025 Daniell als Empfindlichkeitsgrenze nahezu erreichen. Sobald man aber durch Unterlegen eines geeigneten Magnets in verschiedener Höhe die Nadel mehr oder weniger astatisch macht, hat man die Empfindlichkeit sehr in der Hand. Ich legte einen halbpfündigen Magnet auf ein Stativ vertical unter die Nadel und verschob so lange, bis Drehungen am Aufhängungsfaden nach rechts und links um verschiedene Winkel die nahezu gleiche Drehung der

Nadel bedingten, sodass nur eine ganz geringe Directionskraft übrig blieb. Eine sorgfältige Messung ergab jetzt bei ca. $^1/_{20}$ Volt Spannungsdifferenz einen Ausschlag von ca. 280 Scalentheilen rechts und links, während eine Ladung von 1 Volt die Scala ganz aus dem Gesichtsfeld brachte.

Hat man das Electrometer so empfindlich gemacht, so ist die gewöhnliche Ableitung eines Quadrantenpaares oder der Nadel oder beider zur Erde nicht angebracht, da die „Selbstladung" des Apparates eine fortwährende Verschiebung des Nullpunktes bedingt. Es war nur möglich, auf die Weise eine ziemlich constante Einstellung zu erlangen, dass alle drei Theile, beide Quadrantenpaare und die Nadel, gleichzeitig unter sich verbunden zur Erde abgeleitet wurden. Dass geschah stets so, dass alle drei Drahtenden in einem Messingblock, der mit dem Grundwasser direct verbunden war durch dicken Kupferdraht, gleichzeitig eingeschaltet wurden. Die Einschaltung in einen Quecksilbernapf hat sich mir durchaus nicht bewährt, da wohl durch die verschieden starke Reibung am Quecksilber bei jeder Eintauchung Spannungsdifferenzen auftraten, die erst sehr langsam (nach mehr als viertelstündigem Warten) die Nulllage annähernd erreichen liessen. Vielleicht sind hier auch durch die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der in das Quecksilber eintauchenden Kupferdrähte geringe electromotorische Kräfte thätig, wenigstens erhielt ich die Ruhelage, welche zu Anfang erhalten wurde, fast nie auch nach stundenlanger Ableitung wieder. Es ist ja natürlich, dass bei so hoher Empfindlichkeit störende Einflüsse sich bemerkbar machen, die bei gewöhnlicher Einschaltung ganz verschwinden. Die folgenden Beobachtungen bestätigen ferner das jedesmalige Verschieben des Nullpunktes im Sinne der letzten Ablenkung, wie Hallwachs gezeigt hat. Es ist das eine selbstverständliche Folge der Schwefelsäuredämpfung, aber bei diesen Versuchen durchaus nicht störend, da die Ausschläge alternirend nach beiden Seiten genommen werden. Die Schaltungsweise machte mir anfangs viel Mühe, da mit den gewöhnlichen Ladungen der Nadel oder eines Quadrantenpaares durch eine Beetz'sche Wasserbatterie die Influenz

auf die übrigen Theile des Electrometers sehr störend, und mit der Zeit stets verschiedene Ablenkungen erhalten wurden. Ich habe schliesslich drei Schaltungsweisen als besonders brauchbar befunden. 1) Das eine Quadrantenpaar und die Nadel wurden gleichzeitig mit dem einen Pol der Electricitätsquelle verbunden, das andere Quadrantenpaar mit dem entgegengesetzten Pol derselben Quelle. 2) Die beiden Quadrantenpaare wurden mit den Polen eines Normalvolt verbunden, die Nadel mit dem einen Ende des zu untersuchenden Leiters. Diese Methode wurde nur angewendet, wo die anderen nicht ausführbar waren. 3) Die beiden Quadrantenpaare werden mit den Polen der zu untersuchenden Stromquelle verbunden, die Nadel mit dem positiven Pol einer Beetz'schen Wasserbatterie von 250 Elementen, deren negativer Pol zur Erde abgeleitet ist.

Es ist den früheren Electrometerversuchen vorgeworfen, dass sie auch für meine Theorie ein negatives Resultat ergeben, allein Hr. Edlund hat wohl übersehen, dass ich den Leitungsdraht in jenen Versuchen an eine Condensatorplatte legte, welche als Cylinder den Magnet umgab. In diesem Cylinder muss allerdings eine electromotorische Kraft wirksam sein, welche am oberen Ende negative, am unteren positive Electricität erzeugt, aber der in der Mitte oder nur näher am Rande liegende Draht kann diese nicht ableiten. In dem $2\,^1/_2$ m langen Draht ist freilich auch eine electromotorische Kraft thätig, allein es ist die Vertheilung hier doch derart, dass die negative Electricität sich ganz auf den Condensator begibt, die lange Leitung eine positive Ladung von einer entsprechend dem Quadrat der Entfernung abnehmenden Dichtigkeit erhält, sodass in dem entfernten Electrometer die Ladung eine äusserst geringe wird.

Die Sachlage ändert sich, sobald wir zwei Leitungen ohne Condensatorcylinder nehmen, die zu den beiden Quadrantenpaaren führen. Setzen wir zunächst voraus, die beiden Leitungsdrähte sind vor dem Electrometer miteinander verbunden, und ihre freien Enden liegen dem Pole des rotirenden Magnets und dem Ringe (der Mitte) gegenüber, so wird die Potentialdifferenz an diesen Enden der gesammten

electromotorischen Kraft des Inductionsstromes entsprechen. Schneiden wir jetzt den Draht in der Mitte durch und ersetzen die Enden durch Condensatorplatten, so zeigen diese offenbar die entgegengesetzt gleichen Spannungen an. Statt der Condensatorplatten kann ich nun direct die Quadrantenpaare des Electrometers nehmen, und das war der wesentliche Grund der oben angegebenen Schaltungsweise 1), die sich hierbei vorzüglich bewährte. Der Magnet war bei diesen Versuchen durch einen 5 mm dicken Hartgummiring g, (Fig. 18), von der Rotationsaxe völlig isolirt, was durch directe Versuche vorher festgestellt war.

Nach Hrn. Edlund's neuer Theorie[1]) soll in der Richtung der Axe f, (Fig. 19), eine electromotorische Kraft nach oben wirken, die also am Ende von f positive Electricität anhäuft, und ebenso eine nur schwächere in der Richtung von innen nach aussen in g, wodurch der Ring h ebenfalls positive Electricität erhält, nur schwächer, wie oben. Soll nun beides auf die gegenüberliegenden Drähte influenzirend wirken, so müssen beide Quadrantenpaare gleich geladen werden; da die Nadel dann auch gleiche Electricität enthält, so ist nicht einzusehen, woher dann ein Ausschlag kommen soll. Nach Hrn. Edlund's Theorie kann nur die verschiedene Stärke der positiven Electricität diesen Ausschlag bedingen. Jedenfalls müsste dann bei gleicher Schaltungsweise und Vertauschung der freien Drahtenden eine Aenderung des Ausschlages nach entgegengesetzter Seite erfolgen, wie Fig. 19 lehrt.

Legen wir unsere Theorie zu Grunde, so ist bei a negative Electricität, Quadrantenpaar b und Nadel c sind positiv. Quadrantenpaar d ist negativ. Die Bewegung findet im Sinne des Pfeiles statt; vertauschen wir die Enden a und e, so ist a positiv, Quadrantenpaar b und Nadel c sind negativ, Quadrantenpaar d ist positiv, die Bewegung der Nadel ist in gleicher Richtung wie vorher.

Ist Hrn. Edlund's Theorie die richtige, so ist a stark negativ, b und c stark positiv, e schwach negativ, d schwach positiv, Ablenkung im Sinne des Pfeiles; beim Wechsel von

1) Edlund, Wied. Ann. 29. p. 425. 1886.

a und *e* ist *a* schwach negativ, *b* und *c* schwach positiv, *e* stark negativ, *d* stark positiv, die Ablenkung erfolgt in entgegengesetztem Sinne! Es ist also der Ausschlag der Electrometernadel entscheidend. Aus einer Gruppe von Beobachtungen theile ich folgende mit.

Schaltungsweise 1) nach dem Schema von Fig. 19.

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl d. Dreh. des Schwungrades in 10 Sec.	Einstellung der Nadel	Alenkung
+21	Erddrehung	18—20	+29	+8
+22	Uhrdrehung	18—20	+31	+9
Schaltungsweise 1), *a* und *e* (Fig. 19) commutirt.				
+22	Erddrehung	18—20	+30	+8
+22	Uhrdrehung	18—20	+29	+7.

Nachdem auf diese Weise schon hinreichend nachgewiesen war, dass eine Vertheilung in dem Sinne des Hrn. Edlund nicht stattfand, ging ich, um stärkere Ausschläge zu erhalten und gleichzeitig rechts und links Ablenkung zu beobachten, zur Schaltungsweise 3) über. Ich bezeichne die freien Drahtenden mit *A* und *B* (Fig. 18), den Messingring in der Mitte mit *d*, den Messingstift mit *b*; auf ersteren konnte ein 25 mm breiter Ring mit umgebogenem Rand aus blankem Kupfer geschoben werden, auf letzteren eine kleine Platte von ca. 20 mm Durchmesser, die ebenfalls als Condensator dient. Folgende Beobachtungszahlen geben Aufschluss über den Sitz der electromotorischen Kraft.

A gegenüber *d*, *B* gegenüber *b*. Beide ohne Condensatoren.

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl der Schwungraddrehungen	Einstellung der Nadel	Ablenkung
+22	Erddrehung	25	+46	+24
+24	Uhrdrehung	"	+ 3	−21
A wie oben, *B* in derselben Lage, aber *b* aus dem Apparat entfernt.				
+18	Erddrehung	25	+45	+27
+28	Uhrdrehung	"	+10	−18
A wie oben, *B* gegenüber *b* mit Condensatorplatte.				
+12	Erddrehung	18	+26	+14
+22	Uhrdrehung	"	+ 6	−16

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl der Schwungrad-drehungen	Einstellung der Nadel	Ablenkung
A gegenüber *d* mit Condensatorring, *B* wie oben.				
+20	Erddrehung	18	+35	+15
+25	Uhrdrehung	„	+ 8	−17
A und *B* in derselben Lage, aber das ganze Gestell aus dem Magnet entfernt.				
+17	Erddrehung	18	+32	+15
+20	Uhrdrehung	„	+ 4	−16
A wie oben, *B* bis in die Mitte des Magnetcylinders hineingeschoben.				
+18	Erddrehung	18	+34	+16
+21	Uhrdrehung	„	+ 6	−15.

Das Gestell, welches der Magnet trug, war das in meiner früheren Arbeit mit II bezeichnete kleinere Gestell, und *A* und *B* wurden den Enden von *b* und *d* bis auf etwa 2 mm genähert. Würde in dem mitrotirenden Leitertheile der Sitz der electromotorischen Kraft zu suchen sein, so wären vorstehende Beobachtungen unmöglich. Sie machen es aber auch höchst unwahrscheinlich, dass der Magnet selbst sich mit einer Oberflächenelectricität bedeckt.

Diese Frage lässt sich auch auf andere Weise erläutern. Zu dem Zweck befestigte ich eine Messingkugel von 15 mm Durchmesser an einem dünnen Kupferdraht von 65 cm Länge. Dieser Kupferdraht wurde an einem Hartgummiarm befestigt, welcher in ein eisernes Stativ passte. Letzteres stellte ich so auf, dass die Kugel, wenn sie um 20 cm aus dem Loth abgelenkt war, gerade gegen den Magnet auf der Rotationsaxe pendelte. Das obere Ende des Drahtes wurde durch einen langen Zuleitungsdraht mit der Nadel des Electrometers verbunden, während die Quadranten mit den Polen eines Normalvolt oder auch der Beetz'schen Wasserbatterie verbunden waren. Das Pendeln der Kugel bewirkte ich durch Anlegen der Kugel an das Ende eines isolirten zweiarmigen Hebels; während der Rotation schlug ich den entgegengesetzten Arm kurz in die Höhe, dann fiel die Kugel gegen den Magnet, ihn leicht, doch durch den Klang sicher vernehmlich, berührend, pendelte zurück und wurde dann von einem vorgeschobenen Hartgummistab aufgefangen, der durch

eine kleine Drehung die Kugel wieder an die frühere Stelle brachte. Da die Kugel, also das Ende der ruhenden Leitung, in 40 cm Abstand vom Magnet liegt, ist klar, dass die electromotorische Kraft in der ruhenden Leitung nahezu = 0 ist. Sobald die Kugel sich zum Magnet bewegt, erfährt sie eine inducirende Kraft, jedoch bei dem unmittelbar folgenden Rückschwung eine gleiche in entgegengesetzter Richtung. Da der Draht sehr lang, wird die Verzögerung in der Ladung bewirken, dass beide Impulse sich im Electrometer aufheben. Würde aber der Magnet geladen sein, so müsste diese Ladung sich messen lassen. Ich habe aber keinerlei Ausschlag erhalten, trotz der Empfindlichkeit des Apparats. Auch bei wiederholtem Pendeln erhielt ich nichts mehr. Beifolgende Zahlen entnehme ich meinem Beobachtungsjournal. Ruhe (alle Electrometertheile zur Erde abgeleitet) +21; während die Kugel an den Magnet schlägt +22; etwa 5 Minuten nach der Berührung +22,5; Ruhe +22,5; nach einer Viertelstunde wieder +21. — Ob ich die Kugel gegen den oberen Rand des Magnets, gegen seine Mitte, oder gegen den Ring des wieder eingesetzten Gestelles schlagen liess, ich erhielt stets dies negative Resultat.

Es entstand nun die Frage, ob auf diese Weise nicht auch ein Versuch in der von Budde[1]) angegebenen Richtung über die Zulässigkeit des Riemann'schen Gesetzes gelingen würde. Freilich meint Budde[2]), der Magnet müsse dazu massiv sein, allein aus den Formeln, welche er entwickelt, scheint mir das nicht hervorzugehen; sie bleiben gültig bis auf die Gleichungen (92) und (93), auch für einen Hohlcylinder. Dieser hat auch eine Kräftefunction und dementsprechend eine innere Ladung. Ich liess infolge dessen die Kugel zunächst mit der Erde in Verbindung und sie dann pendeln gegen den rotirenden Magnet. Dann stellte ich die Verbindung mit dem Electrometer her, aber erhielt nicht die geringste Spur von einem Ausschlag, so oft ich diese Versuche auch wiederholte. — Freilich sind diese

1) Budde, Wied. Ann. **30.** p. 148. 1886.
2) Budde, l. c. p. 389.

Resultate negativer Art, und es ist da immer möglich, dass man die Empfindlichkeit des Messapparates anzweifelt. Allein, da derselbe hinreichte, obige electromotorische Kräfte zu messen, sollte er doch auch für diese Kräfte gleicher Grössenordnung ausreichen. Derselbe Vorwurf lässt sich auch den von Budde vorgeschlagenen Experimenten a) bis d) machen, wenn sie negativ ausfallen.

Es bleibt noch übrig, einige Worte über die von Hrn. Edlund mir gemachten Bemerkungen hinzuzufügen, obwohl Budde[1]) hinlänglich bewiesen hat, dass Edlund's Theorie unmöglich ist. Jedoch Hr. Edlund meint, seine früheren Anwendungen auf Gewitter und Nordlicht seien nicht in Widerspruch mit dem Plücker'schen Experiment, und schliesst mit den Worten: „die Anwendung bleibt so, wie ich sie in meiner Schrift dargelegt habe.“ Danach scheint Hr. Edlund meine Andeutungen nicht ganz verstanden zu haben, ich muss die Sachlage also etwas ausführlicher erörtern. Hr. Edlund hat in seiner preisgekrönten Schrift nur dadurch in der Richtung der Inclinationsnadel die electromotorische Kraft 0 erhalten, dass er den anfänglich als hypothetisch behandelten Fall, dass die Erde nur in zwei Punkten entgegengesetzt gleichen Magnetismus besitze, nachher ohne weiteres auf die wirklichen Verhältnisse der Erde übertrug. Es ist aber doch unmöglich anzunehmen, dass in der That die Erde in der Weise magnetisch sei. Sobald jetzt aber ausserhalb der Rotationsaxe, wie in meinem Versuch und dem alten, von Hrn. Edlund wiederholten Plücker'schen Versuch, Magnetismus sich findet, muss in der Rotationsaxe, wie Hr. Edlund das in seiner ersten Erwiderung[2]) selbst gesagt hatte, eine Induction im Plücker'schen Sinne, d. h. von innen nach den Polen zu stattfinden. In seiner Erwiderung behauptet Hr. Edlund, dass diese grösser sei, als die in äquatorialer Richtung (ob das richtig ist, lasse ich dahingestellt). Das heisst doch nichts anderes, als an den Polen ist stärkere positive Electricität,

1) Budde, l. c. p. 141.

2) Edlund, Wied. Ann. 29. p. 426. 1886.

als am Aequator. Nun beruht Hrn. Edlund's Theorie in der erwähnten Schrift ja aber gerade darauf, dass am Aequator die Ansammlung und der Transport in die Luft von positiver Electricität sehr gross sei, dass er abnehme mit der Breite und endlich am Pol 0 werde. Nach Plücker's Experiment ist die Sache genau umgekehrt, die positive Electricität nimmt bis zum Pol zu. Dass in der That mit dem Plücker'schen Versuch eine den Thatsachen entsprechende Erklärung von Gewitter und Nordlicht unmöglich ist, brauche ich nicht erst auszuführen.

Am Eingang seiner Erwiderung behauptet Hr. Edlund ferner, es sei leicht, zu zeigen, dass die Neumannn'sche Theorie der Induction mit der mechanischen Wärmetheorie nicht in Einklang stehe. Inzwischen ist eine Arbeit[1]) von Hrn. Edlund erschienen, worin er sich bemüht, diesen Nachweis an dem Plücker'schen Beispiel mit dem rotirenden Cylinder um den Magnet zu liefern, wovon behauptet wird, dass die Neumann'sche Theorie hierbei mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft collidire. Hr. Schwedoff[2]) hat aber gerade für diesen Fall nachgewiesen, dass und wie gross der Potentialzuwachs bei der Rotation ist. Da nun nach Neumann die Arbeit, welche zur Induction eines Stromes nothwendig ist, proportional dem Potentialzuwachs ist, ist damit nachgewiesen, dass hier in der That eine Arbeitsleistung vorliegt. Es ist aber ferner auch von Schwedoff nachgewiesen, dass die Edlund'sche Formel für jeden geschlossenen Stromkreis, der mit dem Magnet rotirt, die electromotorische Kraft 0 ergibt. Wenn also Hr. Exner[3]) in einem mitrotirenden geschlossenen Stromkreis die electromotorische Kraft 0 fand, so ist das freilich mit der Formel Hrn. Edlund's im Einklang, aber gleichzeitig ist damit die Formel selbst verurtheilt; denn die Erde, deren electrische Erscheinungen dadurch erklärt werden sollen, bietet ja

1) Edlund, Ann. de chim. et de phys. (6) **11.** p. 145. 1887.

2) Schwedoff, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1886, mir nur als Separatabdruck ohne Seitenzahl zugänglich.

3) Exner u. Czermak, Wien. Ber. **94.** p. 357. 1886.

zweifellos geschlossene Stromkreise (mit Zuhülfenahme der Luft und ohne dieselbe), also ist in ihr die electromotorische Kraft nach Hrn. Edlund's Gleichung selbst 0.

Der von Hrn. Edlund in dieser jüngst erschienenen Arbeit gebrachte Beweis bezieht sich auf die Ableitung der Nichtübereinstimmung des Neumann'schen Inductionsgesetzes mit dem seinigen. Besonders soll[1]) das Lenz'sche Gesetz, dass die Induction eines bewegten Magnets in ruhender Leitung gerade so gross ist, wie wenn der Magnet ruht, und der Leiter sich in entgegengesetzter Richtung bewegt, mit der mechanischen Wärmetheorie in Conflict kommen. Es wird dabei gezeigt, dass auch dieses Gesetz unter Anwendung der Edlund'schen Gleichung zu Widersprüchen führt. Dass Hr. Edlund dieses Gesetz in seiner ersten Erwiderung auf meine Arbeit[2]) wie auch in dieser neuen Arbeit[3]) selbst anwendet, mag nur nebenbei erwähnt werden. Da nun die Experimente die Neumann'sche Theorie mit jenem Lenz'schen Satze bestätigen, beide auch als directe Consequenzen der Potentialtheorie unmöglich mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft in Widerspruch stehen können, aber die Gleichungen der Edlund'schen Theorie mit beiden nicht übereinstimmen, so fragt sich, ob nicht in der Ableitung der Edlund'schen Theorie selbst die Ursache dieses Conflictes zu suchen ist. In der That liegt sie hier, wie leicht zu erweisen ist. Schon in seiner ersten Arbeit[4]) über unipolare Induction gibt Hr. Edlund dieselbe Ableitung der ersten Grundgleichung, wie in dem jüngsten Aufsatz. Wenn ein leitender Mantel um einen Magnet rotiren kann und durch zwei schleifende Drähte von einer hinreichend starken Quelle Strom erhält, so setzt er sich in Rotation. Die von der Wechselwirkung zwischen Magnet und Stromkreis ausgeübte Arbeit x ist $k.m.s.w$, wo k eine Constante, m das magnetische Moment, s die Stromstärke, w die Winkelgeschwindigkeit ist. Der Wärmewerth dieser Arbeit ist

1) Edlund, l. c. p. 166.
2) Edlund, l. c. p. 424.
3) Edlund, l. c. p. 158.
4) Edlund, Wied. Ann. **2**. p. 348. 1877.

$= A.k.m.s.w$, wenn A das Wärmeäquivalent ist. Jetzt sagt Hr. Edlund: Wenn der Mantel nun durch eine äussere Kraft am Rotiren verhindert wird, so besteht die ganze Wirkung des Stromes darin, dass er in der Leitungsbahn Wärme erzeugt, in derselben Zeit aber wird Wärme von der electromotorischen Kraft verbraucht, und weil dieser Wärmeverbrauch der von dem Strom erzeugten Wärmemenge gleich ist, so wird die ganze vom Strom und der electromotorischen Kraft hervorgebrachte Wärmeänderung gleich 0. Nun wird hieraus geschlossen, dass jene Arbeit X vom Strom allein ausgeübt ist, und deswegen die Stromstärke s sich um s' vermindert. Aus der Gleichsetzung beider Grössen ergibt sich dann die Grundgleichung des Hrn. Edlund. Diese Ableitung übersieht aber folgendes. Wenn der Mantel aufgehalten wird, so kann das nur durch Reibung geschehen, d. h. es hört die Wechselwirkung zwischen Magnet und Strombahn dann nicht etwa auf, sondern es wird dauernd dieselbe mechanische äussere Arbeit geleistet, der Unterschied ist nur der, dass bei dem freien Cylinder diese Arbeit sich in Bewegung umsetzt, beim festgehaltenen in durch äussere Reibung absorbirte Wärme. Es ist also nicht die mechanische Arbeit durch den Strom allein, sondern durch Strom und Magnet geleistet, und die Grundgleichung der Induction, welche in der That der mechanischen Wärmetheorie entspricht, heisst vielmehr so: $W = K + W'$, wo W die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen der ursprünglichen Stromstärke und dem Magnet, K die Energie der Bewegung und W' die Energie der Wechselwirkung zwischen inducirtem Strom und Magnet ist. Es ist also durchaus nicht wunderbar, dass die Gleichungen des Hrn. Edlund mit der alten Neumann'schen Potentialtheorie nicht übereinstimmen, da sie mit der mechanischen Wärmetheorie selbst nicht übereinstimmen.

Ich füge zum Schluss noch ein Experiment hinzu, welches mit meinem Apparat leicht ausführbar ist und zweifellos zeigt, dass die mitrotirenden Leitertheile nicht die geringste Schuld am Inductionsstrom haben. Ich machte mir ein kleines, halbkugelartiges Gefäss, welches in das Stück c

(Fig. 18) an Stelle von *b* eingeschraubt werden konnte. Füllte ich dies jetzt mit Quecksilber, so konnte ich von oben nach Beseitigung der Ebonitplatte *h* mit der Drahtspitze des festen Leiters *B* direct hineintauchen, während das zweite Ende *A* federnd auf *d* schleifte. Nach Hrn. Edlund's Theorie soll ja in den Armen *e* eine electromotorische Kraft von innen nach aussen wirken, dann müsste der Strom also entgegengesetzt sein, wie wenn die Kraft in *b* auch wirkt. Da einer einmaligen Rotation des Schwungrades ca. 5 Umdrehungen des Magnets entsprechen, konnte ich die früher angewandte Rotationsgeschwindigkeit nicht beibehalten, da dadurch das Quecksilber aus dem Napf verspritzte. Bei langsamen Rotationen ist es aber sehr schwer, dieselbe gleichmässig zu erhalten; ich habe daher die Reduction auf eine Umdrehung hier unterlassen. Folgende Tabelle gibt über diese Verhältnisse Aufschluss, die Stromstärken wurden durch den Ausschlag der Galvanometernadel gemessen.

1) Es rotirt der Magnet mit dem gewöhnlichen Gestell II, die Federn schleifen am Ende von *b* und am Rande *d*. 27. Juni 1887.

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl der Drehungen	Einstellung der Nadel	Ablenkung
+15	Erddrehung	15	+30	+15
„	Uhrdrehung	„	− 1	−16.

2) Aus dem Gestell ist die Axe *b* herausgenommen, der Quecksilbernapf eingeschroben, und das Drahtende *B* der Leitung reicht in das Hg, das andere Ende *A* federt auf dem Rande *d*.

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl der Drehungen	Einstellung der Nadel	Ablenkung
+15	Erddrehung	ca. 8	+22	+ 7
„	Uhrdrehung	„	+ 7	− 8
14	Erddrehung	„	+21,5	+ 7,5
„	Uhrdrehung	„	+ 6	− 8
„	Erddrehung	„	+22	+ 8
15	Uhrdrehung	„	+ 7	− 8

3) Wie bei 1).

Ruhe	Sinn der Drehung	Anzahl der Drehungen	Einstellung der Nadel	Ablenkung
15	Erddrehung	ca. 10	+24	+ 9
„	Uhrdrehung	„	+ 5	−10.

Es zeigt sich also nicht nur die gleiche Stromrichtung, sondern auch nahezu die gleiche Stärke. Der mitrotirende Leitertheil ist also ganz irrelevant. Diese Abänderung des Versuchs ist bei dem Plücker'schen Apparat nicht möglich, und gerade sie eignet sich sehr zur Demonstration des Inductionsvorganges, ich möchte daher für diese Zwecke meinen Apparat empfehlen.

Hamburg, 21. Juli 1887.

X. *Erwiderung auf die Bemerkungen von V. Dvořák zu meiner Arbeit: Akustische Beobachtungen; von F. Neesen.*

Hr. Dvořák erhebt in diesen Annalen Bd. 31, p. 536 verschiedene Einwände gegen meine oben genannte Arbeit.

Was die erste auf meine Versuche über die Rippenbildung bei den Kundt'schen Staubfiguren bezügliche Bemerkung betrifft, so habe ich derselben gegenüber nur darauf hinzuweisen, dass der Einfluss der grösseren Amplitude auf die Rippenbildung wiederholentlich von mir erwähnt und berücksichtigt worden ist (s. p. 433 und 437). Dvořák scheint übrigens selbst die Bourget'sche Erklärung nicht für richtig zu halten, sodass mir der Zweck dieser ersten Bemerkung unklar bleibt.

Weiter bemerkt Dvořák zu der von mir aufgestellten Erklärung für den aus einer engen Oeffnung einer mittönenden Röhre kommenden Luftstrom, dass die Länge eines cylindrischen, theilweise gedeckten Resonators kleiner ist als die Viertelwellenlänge des erregenden Tones. Diesen bekannten Satz habe ich gar nicht angezweifelt und nicht erwähnt, da es bei meinen Versuchen nur auf annähernde Uebereinstimmung ankam. Dass der Umstand, dass in einem Resonator stärkere Luftschwingungen auftreten, wie in einem Nichtresonator, ohne weiteres die Existenz des erwähnten Luftstroms erklären soll, wie Dvořák ohne weitere Begründung angibt,

bestreite ich. Wenn Dvořák's Ausspruch richtig von mir ergänzt wird, so ist dieser Luftstrom nach seiner Meinung eine Folge des theoretisch von ihm abgeleiteten permanenten Ueberdruckes in einer schwingenden Luftmasse von grösserer Amplitude. Dem gegenüber weise ich auf Folgendes hin. Erstens gibt dieser Ueberdruck keine Erklärung für das Wiedereindringen der Luft und für die thatsächlichen seitlichen Luftströmungen von aussen nach der kleinen Oeffnung hin. Ferner müsste bei meiner Versuchsanordnung, bei welcher die Versuchsröhre mit enger Oeffnung in eine weitere tönende Röhre eingeführt war, ein solcher Ueberdruck zu beiden Seiten der Oeffnung vorhanden sein, und zwar, weil in der weiteren direct erregten Röhre die Amplitude der Schwingung ungleich viel grösser, wie in der Versuchsröhre war, in der Art, dass der von aussen auf die Oeffnung der Versuchsröhre wirkende Druck grösser als der von innen wirkende wäre. Demnach könnte kein andauernder Luftstrom aus der Versuchsröhre in die weitere erfolgen, was doch thatsächlich der Fall ist. Schliesslich hat Dvořák gegen die Stichhaltigkeit meiner Erklärung nichts vorgebracht.

Dieser Luftstrom, auf welchen ich meine Erklärung für die akustische Anziehung und Abstossung gegründet habe, ist auch entgegengesetzt der Behauptung Dvořák's bei Resonanzkästen vorhanden; auch aus diesen wird Korkmehl lebhaft herausgeschleudert.

Dass Anziehung und Abstossung je nach dem Verhältniss der Dichte des vor einem Resonanzkasten befindlichen drehbaren Körpers zu der Dichte der tönenden Luft eintritt, haben die Versuche von Schellbach hinreichend bewiesen. Es ist also nicht richtig, was Dvořák sagt, dass der in den Luftstrom gebrachte Körper einfach mitgenommen wird. Es wird auch bei meiner Versuchsanordnung ein leicht drehbares Stück mit einer im Verhältniss zur Luft grossen Dichte von der Oeffnung der Versuchsröhre scheinbar angezogen und nicht von dem Luftstrom mitgenommen, wenn die Oeffnung durch dieses Stück nur theilweise verschlossen ist.

Dvořák sagt weiter, ein Robinson'sches Anemometer

in eine schwingende Luftsäule gebracht, drehe sich nicht. Dem gegenüber kann ich nur darauf hinweisen, dass die Drehung von Apparaten, in welchen kleine Papierschalen, wie bei dem Robinson'schen Anemometer, auf einem Drehkreuz angebracht waren, von mir sowohl in der physikalischen Gesellschaft in Berlin, als auch auf der Naturforscher-Versammlung in Strassburg (1885) vorgezeigt worden ist. Bei der letzterwähnten Versammlung machte mich, wie ich früher erwähnte, Hr. Hagenbach auf die Analogie mit dem Robinson'schen Anemometer aufmerksam.

Da die Drehungsrichtung des letzteren von der Windrichtung unabhängig ist, so muss in einer schwingenden Luftsäule auch das Anemometer sich drehen. Dvořák führt gegen diese nothwendige Schlussfolgerung nichts an.

Dvořák vermisst jede nähere Angabe über meine Versuche in Betreff der Umkehr der Rotationsrichtung von vier auf einem Drehkreuz befestigten Trichtern (ich habe nicht Pappe, sondern Papier genommen). Die Trichter und deren Anbringung sind in meinem Aufsatz, Fig. 6 und 7, im Durchschnitt genau gezeichnet. Ich habe ferner angegeben, dass diese Drehkreuze in eine tönende Luftsäule gebracht wurden. Meines Erachtens genügen diese Angaben für Wiederholung des Versuchs.

Die tönende Luftsäule wurde in derselben Weise erhalten, wie in dem betreffenden Aufsatze bei den früheren Versuchen genau angegeben worden ist. Eine weite Glasröhre von etwa 4 cm Durchmesser war an dem einen Ende durch eine Membran verschlossen, gegen welche die Zinke einer electromagnetischen Stimmgabel schlug. Das andere Ende dieser Glasröhre war offen oder geschlossen. In dieser Röhre wurde das Drehkreuz mittelst Glashütchen auf einer feinen Nadel drehbar aufgestellt. Bei dem Versuche über die Umkehr der Drehungsrichtung war die Röhre selbstverständlich so lang genommen, dass in ihr sich ein Knotenpunkt der Schallbewegung bilden konnte. Die continuirliche Umdrehung einer Papierscheibe erfolgt ebenfalls innerhalb dieser Röhre. Der Versuch der Umkehr ist von mir in der physikalischen Gesellschaft in Berlin gezeigt worden.

Dass die Beobachtung dieser Bewegungserscheinungen in der tönenden seitlich begrenzten Luftsäule selbst eine Complication gegenüber der Beobachtung in freier Luft in sich schliesst, kann ich nicht zugeben. Im Gegentheil, gerade in der freien Luft werden bei der plötzlichen Ausbreitung der aus einem Resonator kommenden Bewegungen in der Nähe der Resonatoröffnung sehr verwickelte Verhältnisse eintreten.

Berlin, Juli 1887.

XI. *Die Dissociation des Kupfervitriols in höherer Temperatur; von W. Müller-Erzbach.*

In einer früheren Abhandlung[1]) hatte ich mitgetheilt, dass in einem andauernd trocken gehaltenen Raume der Kupfervitriol bei gewöhnlicher Temperatur alles Krystallwasser bis auf ein Molecül verdunsten lässt, und aus dem verschiedenen Dampfdruck des verdunstenden Wassers hatte ich gefolgert, dass die 5 Wassermolecüle vier verschiedene Grade der Anziehung innerhalb des Salzes erkennen lassen, wie es durch die Formel:

$$\frac{\frac{CuSO_4 + H_2O}{+H_2O} + H_2O}{+2H_2O}$$

ausgedrückt wird.

Später hat dann Lescoeur[2]) die Dissociationsspannung desselben Salzes in höherer Temperatur barometrisch gemessen und mit den meinigen im allgemeinen übereinstimmende Resultate gefunden. Nur weicht er darin ab, dass er, wenigstens bei 78°, keinen Unterschied zwischen den Salzen $CuSO_4 + 2H_2O$ und $CuSO_4 + 3H_2O$ beobachten kann, während er für 45° noch eine Differenz im Spannungsdrucke beider von 16 Proc. angibt. Ich habe nun nach meiner

1) Müller-Erzbach, Berl. Ber. **20.** p. 371. 1887.

2) Lescoeur, Compt. rend. **102.** p. 1466. 1886.

mehrfach beschriebenen Methode[1]) ebenfalls Versuche bei höherer Temperatur angestellt und theile nachstehend die dabei gemachten Beobachtungen mit. Um über die vielen, sich theilweise widersprechenden Angaben von der Zerlegung des Kupfervitriols ein Urtheil zu gewinnen und den Beweis zu liefern, dass er trotz ganz abweichender Entstehungsweise doch allgemein demselben Gesetze der Dissociation folgt, war eine recht grosse Zahl von Versuchen erforderlich, von denen ich jedoch nur die für die gefundenen Resultate wichtigsten zu erwähnen habe.

Schon früher habe ich angegeben, dass der Kupfervitriol im Gegensatz zu den anderen Salzen eine bedeutend abweichende Spannung anzeigt, wenn er im Zustande der gewöhnlichen Krystalle verdunstet, oder wenn er nach der Rückbildung aus entwässertem Salze und Wasserdampf untersucht wird. Während er im ersten Falle eine langsam constant werdende relative Spannung von 0,04 bis 0,05 zeigt, beträgt dieselbe im anderen Falle mehr als das Doppelte. Da die kleinen Werthe mehrere Wochen hindurch und bis zur vollständigen Abscheidung des fünften und vierten Wassermoleculs unverändert bleiben, so müssen sie als eine Eigenschaft des ursprünglichen, aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Salzes angesehen werden. Es kann jedoch dieses Salz sehr leicht in das andere von der höheren Dampfspannung verwandelt werden, denn ich erhielt sofort und andauernd die höheren Spannungswerthe, wenn ich nur den Kupfervitriol mehrere Minuten lang bis zum Siedepunkt des Wassers ersetzte. Oft war damit fast gar kein Wasserverlust verbunden, und doch erwies sich das Salz vollständig verändert. In den mitgetheilten Versuchen ist bis auf einzelne Ausnahmen stets das stärker verdunstende Salz benutzt, für Versuchstemperaturen über 35° war jedoch vorausgehendes Erwärmen überflüssig.

Damit in den einzelnen Krystallindividuen etwa vorhandene Unterschiede erkannt werden könnten, habe ich für jede Versuchsreihe nur einen einzigen

---

1) Müller-Erzbach, Wied. Ann. 23. p. 607. 1884.

vorher pulverisirten Krystall verwandt. Die dadurch erhaltenen Resultate konnten demnach, soweit sie übereinstimmen, unzweifelhaft für den Ausdruck der von mir gesuchten allgemeinen, allen Krystallen gemeinsamen Eigenschaften des Kupfervitriols angesehen werden. Weil in einer Abhandlung über die Dissociation des essigsauren Natrons[1]) die von mir gefundenen Spannungswerthe als von der Geschwindigkeit der Dissociation abhängig hingestellt waren, so habe ich von neuem bei derselben Grösse der umschliessenden Glasröhren, die zu den Versuchen benutzten Salzmengen und zwar von der einfachen bis zur neunfachen Menge des Salzes wechseln lassen, ohne dabei für grössere Mengen grössere Spannungswerthe zu finden. In einem Falle wurde sogar bei der kleinsten Salzmenge die höchste Spannung beobachtet, sodass dieselbe von der Geschwindigkeit der molecularen Zersetzung keinerlei Abhängigkeit erkennen lässt. Auch die nach meiner Methode von C. R. Schulze[2]) ausgeführten Beobachtungen haben das bestätigt.

Zuerst sind die Versuche so zusammengestellt, wie sie ursprünglich ausgeführt wurden, und dann zur leichteren Uebersicht über die Spannungsänderungen nach steigender Temperatur geordnet. Die Resultate sind für den Zweck der vorliegenden Untersuchung ausreichend genau, sie könnten jedoch sehr wahrscheinlich bei einer längeren Dauer der einzelnen Versuche und langsamerer Veränderung der Temperatur in noch engeren Grenzen übereinstimmend festgestellt werden. Namentlich dauerte es bei den Verbindungen mit weniger als 3 Molecülen Wasser oft mehrere Tage, bevor die relative Spannung constant wurde, wie es die Bestimmungsmethode fordert, und auch durch unmittelbar vorausgehendes stärkeres Erhitzen durfte die Verdampfung nicht beschleunigt werden, weil dadurch leicht nachher bei fallender Temperatur die Dampfkraft zu hoch ausfällt.

---

1) Lescoeur, Compt. rend. **103.** p. 931. 1886.
2) C. R. Schulze, Wied. Ann. **31.** p. 204. 1887.

Pulverisirte Krystalle von Kupfervitriol mit 3 bis 5 H_2O.

Gewichtsmenge	Versuchstemp. t_1	Relative Spannung	Absolute Spannung s	Temp. t_2 nach s	$t_1 - t_2$
0,273 g	53,0°	0,25	26,7 mm	27,1°	25,9
—	54,1	0,255	28,3 „	28,1	26,0
0,106 „	50,7	0,24	22,8 „	24,5	26,2
0,167 „	13,2	0,11	1,2 „	−16,8	30,0
—	14,5	0,11	1,4 „	−15,0	29,5
—	34,3	0,19	7,6 „	7,2	27,1
0,277 „	43,9	0,24	16,1 „	18,8	25,1
—	43,0	0,22	14,1 „	16,7	26,3
—	70,3	0,39	92,0 „	50,0	20,3
—	32,7	0,195	7,2 „	6,5	26,2
—	35,8	0,185	8,1 „	8,2	27,6
0,957 „	32,3	0,18	6,5 „	4,9	27,4
—	38,0	0,22	10,8 „	12,5	25,5
—	40,4	0,20	11,2 „	13,1	27,3
—	16,1	0,12	1,63 „	−13,1	29,2

Dabei bezeichnet t_2 die Temperatur des unverbundenen Wassers, welches den Dampfdruck s besitzt, und $t_1 - t_2$ die Anzahl der Temperaturgrade, um welche man das Wasser unter die Versuchstemperatur abkühlen muss, damit es die dem Krystallwasser eigenthümliche Spannung annimmt. Diese Differenz sehe ich nach früheren Ausführungen als ein Maass für die chemische Anziehung des Wassers an, sie nimmt mit der Erhöhung der Temperatur nur langsam ab und kann sogar wie bei vielen Salzlösungen durch Veränderung der specifischen Wärme oder aus anderen Ursachen mit zunehmender Temperatur grösser werden.[1]) Auch Kupfervitriol zeigt für $t_1 - t_2$ die gewöhnliche Constanz, und erst über 50° nimmt jener Werth schneller ab, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Versuche nach der Temperatur noch deutlicher hervorgeht.

Versuchs-temp.	$t_1 - t_2$	Versuchs-temp.	$t_1 - t_2$	Versuchs-temp.	$t_1 - t_2$
13,2°	30,0	34,3°	27,1	43,9°	25,1
14,5	29,5	35,8	27,6	50,7	26,2
16,1	29,2	38,0	25,5	53,0	25,9
32,3	27,4	40,4	27,3	54,1	26,0
32,7	26,2	43,0	26,3	70,3	20,3

In der Nähe der Temperaturgrenze, bei welcher die Dissociation aufhört, erhält man nach der angewandten

1) Müller-Erzbach, Exner's Rep. **22.** p. 543. 1886.

Methode anscheinend etwas zu kleine Werthe, und ebenso ist es von den barometrischen Messungen bekannt, dass hier die grössten Abweichungen vorkommen. Daher dürfte es diesen Schwierigkeiten gegenüber besser sein, die einer solchen Wärme entsprechende Dissociationsspannung nach dem Verlauf von $t_1 - t_2$ zu bestimmen.

Bei vielen Salzen zeigen die aus den entwässerten Rückständen und dem Wasserdampfe der Luft gebildeten Verbindungen einen recht gleichmässigen Dampfdruck, welcher dem der gewöhnlichen Salze entweder vollständig gleich ist oder sich nur wenig davon unterscheidet. Der Kupfervitriol wich darin für gewöhnliche Temperatur in der beschriebenen Weise ab, und es war deshalb erforderlich, auch für höhere Temperaturen die Dampfspannung des aus $CuSO_4$ und feuchter Luft gebildeten Salzes zu untersuchen. Dasselbe enthielt 4,3 Molecüle Wasser, von denen 1,3 Molecüle während des Versuchs verdunsteten.

Versuchs-temp.	Relative Spannung	Absolute Spannung	Versuchs-temp.	Relative Spannung	Absolute Spannung
16,2°	0,11	1,5 mm	45,8°	0,30	22,2 mm
18,8	0,136	2,2 "	51,5	0,38	37,6 "
28,3	0,19	5,3 "	51,9	0,39	39,4 "
28,8	0,13	3,8 "			

In niedriger Temperatur kommt demnach die Spannung dieses Salzes der des kurze Zeit erhitzten gewöhnlichen Kupfervitriols ziemlich nahe, aber in höherer Temperatur ist sie bedeutend überwiegend und beträgt z. B. bei 51,9° 39 mm gegen 27 mm des gewöhnlichen Salzes bei 53°. Die ganze Reihe, welche für $t_1 - t_2$ keine constanten Werthe ergibt, ist viel unregelmässiger, als die vorige, und beweist nur allgemein, dass das von dem entwässerten Kupfervitriol aus der Luft aufgenommene Wasser loser gebunden ist, als in dem aus wässeriger Lösung ausgeschiedenen Salze. Da bei der barometrischen Messung der Dissociationsspannung, wenigstens bei fallender Temperatur, die Werthe der durch Absorption entstehenden Verbindung massgebend sein müssen, so folgt daraus eine grössere Schwierigkeit für die Uebereinstimmung der dadurch gefundenen Resultate.

Obgleich der Kupfervitriol nach meiner früheren Beobachtung bei gewöhnlicher Temperatur in sehr langer Zeit 4 Molecüle Wasser verliert, so erfordert doch eine etwas stärkere Wasserverdunstung der Verbindung mit weniger als $3 H_2O$ eine ziemlich hohe Temperatur. Die Verbindung mit 2 bis $3 H_2O$ verlor nämlich von 0,170 g in 6 Tagen bei gewöhnlicher Luftwärme 0,6 mg Wasser, am 7. Tage bei 31° 0,7 mg. Da nun ein Salz mit nur $1{,}67 H_2O$ unter denselben Umständen noch keine merkliche Gewichtsänderung erkennen liess, so bestätigte sich meine frühere Unterscheidung des 2. und 3. Wassermolecüls, aber für wesentlich höhere Temperaturen konnte ich ebenso wie vor mir Lescoeur einen solchen Unterschied nicht mehr nachweisen. Lescoeur beobachtete nämlich bei 45° an der Verbindung mit $2{,}37 H_2O$ einen Dampfdruck von 18 mm, an der Verbindung mit $1{,}06 H_2O$ von 15 mm, aber bei 78° fand er beide Verbindungen untereinander gleich.

Die Messungen nach meiner Methode mittelst des Gewichtsverlustes werden für höhere Temperaturen weniger genau, wenn zuviel Wasserdampf von der Schwefelsäure zu absorbiren ist. Deshalb habe ich für solche Fälle das unverbundene, wie das in dem Salz enthaltene Krystallwasser aus längeren Röhren verdampfen lassen und ausserdem die Temperatur der die Versuchsröhren umgebenden Schwefelsäure beobachtet. Dadurch wurde die Versuchstemperatur nicht ausschliesslich nach der Menge des verdunstenden Wassers bestimmt, und es sind auf diese Weise grössere Abweichungen vermieden, aber trotzdem können die Versuche über 70° mit den übrigen als gleichwerthig nicht angesehen werden. Das gewöhnliche aus wässeriger Lösung auskrystallisirte Salz wurde zuerst untersucht. An der unteren Grenze der Dissociation zeigte sich, wie schon bemerkt, für die Verbindungen mit weniger als $3 H_2O$ eine besonders grosse Schwierigkeit, constante Werthe zu erhalten, ich lasse die betreffenden Versuche deshalb unberücksichtigt und will nur erwähnen, dass es vorgekommen ist, dass die relative Spannung nach 24stündigem Erhitzen bei möglichst nur steigender Temperatur noch nicht constant war.

Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Absolute Spannung	Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
	A. $CuSO_4 + 2$ bis $3\,H_2O$.			
52,5°	0,08	8,3	8,5°	44,0
53,1	0,094	9,1	99	43,2
56,9	0,15	19,2	21,6	35,3
68,0	0,16	34,1	31,4	36,6
83,2	0,20	81,1	47,5	35,7
85,7	0,216	96,1	50,9	34,8
	B. $CuSO_4 + 1$ bis $2\,H_2O$.			
45,2	0,062	4,5	0,3	45,5
50,0	0,072	6,6	5,1	44,9
70,9	0,146	24,4	25,6	44,7
73,9	0,155	42,6	35,3	38,6
75,2	0,15	43,7	35,8	39,4
80,3	0,21	75,6	46,1	34,2

Dass die Spannungen in beiden Reihen bei den angewandten Temperaturen nicht wesentlich verschieden sind, geht aus den im Verhältnisse zu der Schwierigkeit der Messungen ziemlich gut übereinstimmenden Werthen von $t_1 - t_2$ hervor. Das aus Wasserdampf gebildete Salz zeigte sich für das zweite und dritte Wassermolecül dem gewöhnlichen Kupfervitriol viel ähnlicher als für grösseren Wassergehalt, doch waren auch hier die Spannungen durchschnittlich etwas höher. Da ein wesentlicher Unterschied zwischen dem zweiten und dritten Wassermolecül nirgends zu erkennen war, so sind die Versuche nicht weiter voneinander getrennt und nur nach steigender Temperatur zusammengestellt.

Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Absolute Spannung	Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
35,2°	0,04	1,7 mm	−12,7°	47,9
38,0	0,05	2,5 „	− 7,8	45,8
43,0	0,09	5,9 „	3,5	39,5
43,9	0,09	6 „	3,8	40,1
49,8	0,12	10,9 „	12,6	37,2
51,3	0,11	10,8 „	12,5	38,8
70,3	0,23	54,3 „	39,8	30,5

Am grössten ist die Abweichung für 70,3° mit der relativen Spannung 0,23, während das gewöhnliche Salz für 80,3° erst eine solche von 0,21 ergab. Von der Verbindung $CuSO_4 + 3$ bis $5\,H_2O$ erweist sich diejenige mit 1 bis $3\,H_2O$ bei dem aus Wasserdampf erhaltenen Salze ebenso verschieden, wie bei den pulverisirten Krystallen. Das in der Ver-

bindung $CuSO_4 + H_2O$ noch enthaltene letzte Wassermolecül konnte durch Erhitzen bis 152° nicht entfernt werden. Erst in etwas höherer Temperatur erreichte es eine Spannung, welche in kürzerer Zeit merkliche Gewichtsverluste veranlasste.

Nach dem Resultate der Untersuchung hat man demnach für höhere Temperaturen das zweite und dritte Wassermolecül des Kupfervitriols nicht zu unterscheiden, für niedrigere Temperaturen bis gegen 50° aber ist nach allen vorliegenden Beobachtungen an jenem Spannungsunterschiede festzuhalten, und die mitgetheilte Constitutionsformel des Salzes ist deshalb der einfache Ausdruck für das Verhalten seiner verschiedenen Wassermolecüle. Während für das von der Thonerde absorbirte Wasser die Werthe von $t_1 - t_2$ zwischen 12 und 59° sich noch nicht merklich veränderlich erweisen, sind sie beim Kupfervitriol bei 54° gegen 12 Proc. kleiner, als bei 13°. Phosphorsaures Natron zeigt ein ähnliches Verhalten, und es scheinen demnach die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Anziehung als constant angesehen werden darf, für das absorbirte Wasser weiter zu sein, als für das in den Salzen chemisch gebundene.

Vergleicht man die von mir gefundenen Spannungen mit den von Lescoeur nach der barometrischen Methode ermittelten, so ergibt sich, dass die letzteren ganz allgemein höher ausfallen. Dasselbe gilt von den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von P. C. F. Frowein[1]), welche ebenfalls auf barometrischer, mit Olivenöl ausgeführter Messung beruhen. Nach der Uebereinstimmung in der Methode kommen dieselben den Werthen von Lescoeur näher, als den von mir gefundenen, aber sie weichen von jenen doch soweit ab, dass sie durchschnittlich fast 10 Proc. kleiner sind. Da für den Dampfdruck wässeriger Lösungen wiederholt nach beiden Methoden gleiche Spannungen gefunden wurden, so glaube ich, dass die Abweichungen, welche sich für einzelne Salze im festen Aggregatzustande ergeben, hauptsächlich darauf beruhen, dass bei der barometrischen Messung, wie

1) P. C. F. Frowein, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 5. 1887.

schon bemerkt, nur die Grenze der Absorptionsfähigkeit des Salzes für überschüssigen Wasserdampf festgestellt wird.[1]) Bei meinen Messungen muss alles Wasser unter dem Gegendruck einer Atmosphäre verdunsten, und ich suchte deshalb zu ermitteln, ob darin nicht etwa ein Hinderniss läge, das bei geringeren Spannungen, die mehr abweichen, sich stärker bemerklich machen könnte. Meine bisherigen Versuche führten jedoch auf ein negatives Resultat, ich habe Kupfervitriol unter dem Drucke einer halben und einer drittel Atmosphäre verdunsten lassen, ohne dass die relative Spannung sich änderte. Dass die Angaben von Lescoeur, welche er auch selbst als nur annähernde bezeichnet, den Thatsachen nicht genau entsprechen, geht unter anderem daraus hervor, dass für das Salz $CuSO_4 + 5H_2O$ bei 15° eine Spannung von 4 mm und für $CuSO_4 + 3H_2O$ bei 30° von 5 mm angegeben ist, während doch das erstere in derselben Zeit und trotz seiner niedrigeren Temperatur ungefähr die doppelte Menge Wasser abgibt, als das letztere bei 30°. Der Unterschied zwischen der barometrisch bestimmten Dissociationsspannung für fallende und steigende Temperatur, welchen Weinhold[2]) für Chlorcalcium-Ammoniak bei 0° zu 169,6 — 120,5 = 49,1 mm und bei 21,5° zu 599—380 = 219 mm feststellte, ist der beste Beweis für die Unsicherheit und Schwierigkeit der barometrischen Messung. Die Resultate werden zu gross. Durch die Bestimmung des Dampfdruckes aus der Verdampfungsgeschwindigkeit können zwar, wie bemerkt, anscheinend die Anfangswerthe leicht zu klein ausfallen, aber nach Maassgabe der Werthe von $t_1 - t_2$ habe ich doch nur geringere Abweichungen gefunden, und daher erscheint mir diese Art der Spannungsmessung zuverlässiger. Sie hat vor der anderen ausser dem genannten noch den Vorzug, dass sie durch geringe Mengen von dem Salze eingeschlossenen und überschüssigen Wassers ungleich weniger beeinflusst wird.

Da die Schwefelsäure einen mit ihrem Wassergehalt

1) Einige leicht absorbirende Salze ergeben nach beiden Methoden dieselben Resultate, für Glaubersalz und Soda z. B. erhielt Lescoeur genau die vorher von mir angegebenen Werthe.

2) Weinhold, Pogg. Ann. 149. p. 217. 1873.

veränderlichen Dampfdruck besitzt, so musste sich eine Schwefelsäure von einem mit dem Kupfervitriol übereinstimmenden Dampfdruck herstellen lassen, und es liess sich erwarten, dass beide Stoffe in einem solchen Falle kein Wasser an einander abgeben würden, wenn sie in einer Flasche von der Verbindung mit der äusseren Luft abgeschlossen wären. Ich habe zu diesem Zweck Kupfersulfat von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 3$ bis $4^1/_2 H_2O$ mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und die Säure durch den Zusatz kleiner Wassermengen so lange verdünnt, bis das Salz keinen Gewichtsverlust mehr erkennen liess. Dies war der Fall, als die absorbirende Schwefelsäure bei 18° das specifische Gewicht 1,466 besass. In einem Reagensglase enthaltenes Kupfersalz, welches an englische Schwefelsäure bei 14° in 24 Stunden 13 mg verlor, blieb neben jener verdünnten Säure bei durchschnittlich 16° 2 Tage lang unverändert. Als die Säure weiter verdünnt wurde, zeigte sich nicht gleich eine Zunahme im Gewichte des Salzes, sondern dasselbe blieb andauernd constant, und die Zunahme wurde erst dann mit Sicherheit festgestellt, als das specifische Gewicht der Säure bis auf 1,427 vermindert war. Der Procentgehalt der Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,466 beträgt nach Kolb 56,7, für das specifische Gewicht 1,427 aber 52,9, und es ist deshalb unzweifelhaft, dass der Dampfdruck der ersteren Säure dem des Kupfersulfats mindestens gleich ist, der der letzteren ihn aber übertrifft. Nun ergaben meine wiederholten Messungen ebenso wie frühere Versuche trotz sonstiger Uebereinstimmung mit Regnault's barometrischen Bestimmungen der verdünnteren Säuren für die ganz concentrirten einen etwas geringeren Dampfdruck, nämlich für die Säure vom specifischen Gewicht 1,466 bei 15° 2,5 mm, während Regnault 3,0 mm gefunden hat. Ebenso erhielt ich für die 52,9procentige Säure bei 15° 3,5 mm gegen 3,9 mm nach Regnault. Nach den grösseren Werthen der barometrischen Messung findet man demnach, dass der Kupfervitriol bei 15° an eine Säure von der Dampfspannung von 3,0 mm kein Wasser mehr abgibt und es erst aus einem Raume mit dem Dampfdruck von 3,9 mm

aufnimmt. Nach meinen eigenen Bestimmungen sind dagegen 2,5 und 3,5 mm die entsprechenden Spannungen und es folgt aus beiden Angaben, dass die chemische Verbindung des Wasserdampfes mit dem Kupfersalze einen gewissen Ueberdruck desselben voraussetzt. Die von Lescoeur für 15° angegebene Spannung von 4 mm liegt nahe an den für die Wasseraufnahme des Kupfervitriols von mir bestimmten Druckgrenzen von 3,9 mm, während nach den Beobachtungen von Frowein jener Dampfdruck sich auf 3,3 mm berechnet. Da nun die Spannung von 3,0 mm bereits der des Kupfervitriols mindestens gleich ist, so wird durch die barometrischen Messungen der Dissociationsdruck nicht bestimmt, und es geht auch aus dem beschriebenen Verhalten des Kupfervitriols hervor, dass bei demseben eine solche Bestimmung nicht ausführbar ist, wenn die Temperatur nicht unverändert steigend erhalten wird.

Da meine Versuche mit möglichst verschiedenartigen Salzproben und unter recht verschiedenen Umständen angestellt wurden, so sind die Resultate für eine Berechnung der Bindungswärme des Krystallwassers wenig geeignet. Nach der von Frowein abgeleiten Formel:

$$Q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\,l\,\frac{F_1}{F_2},$$

welche für einige Salze mit den calorimetrisch gefundenen gut übereinstimmende Resultate lieferte, und in welcher F_1 und F_2 die relativen Spannungen für die Temperaturen T_1 und T_2 bezeichnen, erhält man nach den von mir beobachteten Spannungen meist höhere Werthe als die aus der Lösungswärme bestimmten. Uebrigens stehen wegen der Thatsache, dass der nicht erst erwärmte Kupfervitriol bei gewöhnlicher Temperatur andauernd einen $2^1/_2$ mal schwächeren Dampfdruck zeigt als der andere, allen Berechnungen, welche von seinem Dampfdruck ausgehen, ernstliche Bedenken gegenüber. Auch Chlorbarium zeigt zwei verschiedene, noch stärker abweichende Spannungen.

Werden die barometrischen Messungen gleichmässig aus-

geführt, so lässt sich erwarten, dass der beobachtete manometrische Druck zu der Dissociationsspannung in einem mehr oder weniger festen Verhältnisse steht. Dann müssten aber diese Spannungsmessungen ebenfalls auf einen mit der Temperatur langsam abnehmenden Werth von $t_1 - t_2$ führen. Das ist nun in der That sowohl bei den Angaben von Lescoeur, als auch bei denen von Frowein der Fall. Die letzteren zeigen die grössere Stetigkeit in der Abnahme und bilden die folgende Reihe.

Versuchstemperatur	13,95	20,46	26,3	30,2	34,75	39,55	39,7°.
$t_1 - t_2$	19,45	19,1	18,1	17,6	16,7	16,1	16,05.

Mit steigender Temperatur nimmt $t_1 - t_2$ fortwährend ab, und diese Regel wiederholt sich ebenso bei den übrigen Salzen, welche Frowein untersucht hat, den Sulfaten des Zinks und Magnesiums, Chlorbarium und Chlorstrontium. Die Bedeutung des Werthes $t_1 - t_2$ bleibt also der früheren ähnlich, trotz der Verschiedenheit in der Bestimmungsart des Dampfdrucks, ein jedenfalls sehr beachtenswerther Umstand, der nicht ohne inneren Grund sein kann, und den ich mir vorläufig nur in der vorhin bezeichneten Weise zu deuten weiss. Es bleibt zu wünschen, dass eine ausführlichere Untersuchung die Grenzen und Ursache der auffallenden Erscheinung näher feststellt. Die Abnahme von $t_1 - t_2$ ist nach den Angaben von Frowein innerhalb derselben Temperaturgrenzen eine etwas stärkere, als in der von mir gefundenen ersten Reihe.

Der höchste der von mir für niedrige Temperaturen beobachteten Spannungswerthe beträgt 1,6 mm bei 16,1°, während die concentrirteste Schwefelsäure, an welche Kupfervitriol kein Wasser mehr abgab, nach derselben Methode gemessen, einen Dampfdruck von 2,5 mm zeigte. Der ziemlich bedeutende Unterschied, welcher jedenfalls wieder mit der plötzlichen Spannungsabnahme an der unteren Grenze der Dissociation zusammenhängt, wird geringer, wenn man die nach meinen Messungen bis 35° nur kleinen Unterschiede von $t_1 - t_2$ vernachlässigt und nach dem mittleren Betrage desselben 27,1 den Dampfdruck für 15° zu 1,78 mm bestimmt.

Merkwürdigerweise wurde die Uebereinstimmung vollständiger, als ich bei 16,2° die relative Spannung des Kupfervitriols über Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,557 zu 0,092 ermittelte, während der Dampfdruck der Säure selbst 0,82 mm betrug. Da das Wasser bei 16,2° eine Maximalspannung von 13,7 mm besitzt, so berechnet sich nach der Gleichung $(x - 0{,}82)/(13{,}7 - 0{,}82) = 0{,}092$ der Dampfdruck x zu 2,0 mm. Dieses Resultat hat für die Beurtheilung meiner Bestimmungsmethode eine grössere Bedeutung. Würden nämlich durch den schädlichen Gegendruck von rückständigem Wasserdampf in der Atmosphäre über der Schwefelsäure die schwächeren Dampfspannungen weniger genau bestimmt, wie man leicht annehmen könnte, so wäre bei einer Vertheilung einer solchen Bestimmung auf zwei andere wegen des zweifachen Fehlers ein kleineres Gesammtresultat zu erwarten. Das wurde jedoch nicht beobachtet, und deshalb macht es jener Versuch unwahrscheinlich, dass irgend beträchtliche Rückstände an Wasserdampf über der absorbirenden Schwefelsäure vorhanden sind.

Während $t_1 - t_2$ bei den festen Salzen in höherer Temperatur abnimmt, wächst diese Differenz bei den wässerigen Lösungen[1]) der Salze bis 100° um einen geringen Betrag, und das ist ebenso bei der verdünnten Schwefelsäure der Fall. **Regnault** fand die relative Spannung derselben innerhalb der Temperaturgrenzen von 5 und 35° ganz unregelmässig ab- oder zunehmend, berechnet man dagegen aus denselben Beobachtungen den Werth $t_1 - t_2$, so erhält man für höhere Wärmegrade in allen Fällen grössere Beträge, nur wachsen dieselben ungleich und bei den concentrirteren Säuren viel schneller.

Ist nun $t_1 - t_2$ ein Maass für die chemische Anziehung des gebundenen Wassers, so liess sich erwarten, dass die für eine bestimmte Temperatur eingetretene Gleichheit in der Wasseranziehung durch Schwefelsäure und Kupfervitriol bei einer höheren Temperatur aufgehoben sein würde, weil sie für Schwefelsäure wächst und für Kupfervitriol abnimmt.

---

1) Müller-Erzbach, Exner's Rep. 22. p. 542. 1886.

Und in der That ist es durch einen einfachen Versuch leicht nachzuweisen, dass ein solcher mit der Temperatur wechselnder Gleichgewichtszustand existirt. Bringt man in eine mit eingeriebenem und eingefettetem Stöpsel verschliessbare weite Flasche ein Reagensglas mit $CuSO_4 + 3$ bis $4^1/_2\ H_2O$, nachdem man vorher die Flasche zum vierten Theil mit Schwefelsäure etwa vom specifischen Gewicht 1,418 gefüllt hat, so wird bei 12° das Gewicht des Kupfersalzes schon im Laufe eines Tages merklich grösser, während es bei 50° in wenig Stunden deutlich abnimmt. Auch Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,427 ist schon zu verwenden, und die Umkehrung der Reaction tritt dann bereits leicht bei 32° ein, aber es dauert dafür längere Zeit, bis sich die Gewichtszunahme des Kupfervitriols in niedrigerer Temperatur feststellen lässt. Das Innere einer solchen Flasche ist gegen die atmosphärische Feuchtigkeit hinreichend abgeschlossen. Nach einem speciellen Versuche wurde bei einem Durchmesser derselben an der Oeffnung von 31 mm in 5 Tagen ihr Gewicht nur um 4 mg grösser, obgleich sie in einem ganz mit Feuchtigkeit gesättigten Raume gestanden hatte. Der wirklich eingedrungene Wasserdampf übt demnach auf den Dampfdruck innerhalb der Flasche keinen irgend wesentlichen Einfluss aus, und es handelt sich bei dem beschriebenen Versuche nur um eine Wechselwirkung zwischen dem Wasser des Kupfervitriols und dem der Schwefelsäure. Bei der niedrigeren Temperatur überwiegt die Anziehung des Kupfersalzes, und der stärkere Dampfdruck entzieht der Schwefelsäure das Wasser, während bei 50° das Gegentheil geschieht. Ohne directe Berührung der concurrirenden Stoffe findet also hier ein mit der Wärme wechselnder Austausch statt, und dadurch gibt sich die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen.

Benutzt man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,408, so geht noch bei 27° das Wasser von der Schwefelsäure an das Kupfersalz, aber beim Erhitzen bis 70° verlor das letztere wieder und zwar in einer Stunde 17 mg Wasser.

Je verdünntere Säure man anwendet, desto leichter gibt diese natürlich das Wasser an den Kupfervitriol ab, und um so höher liegt die Temperatur für die Umkehrung der Reaction.

Den grossen Einfluss vorausgehender Erwärmung auf den Kupfervitriol habe ich durch die Versuche mit verdünnter Schwefelsäure besonders deutlich kennen gelernt. Nach einer Erwärmung von 16° auf 32° nahm das abgekühlte Salz aus einer Säure vom specifischen Gewicht 1,427 in den ersten Tagen kaum merkliche Spuren von Wasser auf, und erst ganz allmählich wurde diese Zunahme eine regelmässige. In einem Falle beharrte das Salz nach etwas stärkerem Erwärmen noch 24 Stunden in dem Zustande grösserer Spannung, indem es im Laufe derselben 2 mg leichter wurde, erst am zweiten Tage war die Nachwirkung beendigt, und die Gewichtszunahme fing an. Gerade das Gegentheil habe ich früher bei der ersten Zersetzung des Salzes beobachtet, indem ich durch mehrere Versuche feststellte, dass es über 20 Tage dauern kann, bevor die Wasserabgabe an trockene Luft oder die Dissociation eine constante wird. Nur wenig Salze zeigen eine annähernd grosse Widerstandsfähigkeit, und der Kupfervitriol ist deshalb als durch ein besonders starkes Beharrungsvermögen für seinen molecularen Bewegungszustand ausgezeichnet anzusehen. Die Erscheinung der Verzögerungen an sich hat mit der elastischen Nachwirkung eine gewisse Aehnlichkeit und gleicht ihr namentlich auch in der Abhängigkeit von der Temperatur. Der durch Erhitzen völlig entwässerte und nachher an feuchter Luft mit Wasser theilweise wieder verbundene Kupfervitriol nimmt im Vergleich zu dem gewöhnlichen oder nur schwach erhitzten Salze das Wasser viel schwieriger auf. Eine deutliche Gewichtsznahme in der Zeit von 24 Stunden habe ich an diesem Salze erst bei einem Dampfdruck der umgebenden Atmosphäre von 6 mm beobachten können. Da die Verdampfung fast an derselben Grenze wie beim gewöhnlichen Salze aufhörte, so erfordert die chemische Verbindung einen ungleich stärkeren Ueberdruck des Wasserdampfes; in einer Atmosphäre, aus welcher

das eine Salz täglich mehrere Milligramm Wasser aufnahm, blieb das andere wochenlang unverändert.

Phosphorsaures Natron, welches ebenfalls auf die mit der Wärme wechselnde Aufnahme und Abgabe von Wasserdampf geprüft wurde, verhielt sich dem Kupfervitriol ganz analog. Das krystallisirte Salz wurde über Schwefelsäure so weit entwässert, dass es noch über 5 Molecüle Wasser enthielt. Es besitzt dann nach meinen früheren Beobachtungen bei 15° einen Dampfdruck von 5,3 mm, und in Uebereinstimmung damit gab es an eine Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,355 und dem Dampfdruck von 5,5 mm kein Wasser mehr ab. Zur Aufnahme von Wasser war jedoch eine Dampfspannung von 6,6 mm erforderlich, fast dieselbe, welche Debray als Dissociationsspannung dieses phosphorsauren Natrons angibt. Nimmt man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,294, so geht noch bei 32° das Wasser zum Salz über, aber bei 47° vom Salze zur Säure. Der zur chemischen Bindung des Wasserdampfes nöthige Ueberdruck ist beim phosphorsauren Natron annähernd ebenso gross, als beim gewöhnlichen Kupfervitriol, und es ist demnach auch für dieses Salz völlig unmöglich, den Dissosiationsdruck nach der barometrischen Methode genau zu bestimmen, wenn nicht das Fallen der Temperatur während der Versuche unbedingt vermieden werden kann.

Als die wichtigsten Resultate der beschriebenen verschiedenartigen Versuche hebe ich zur Uebersicht die folgenden hervor:

1. Der Kupfervitriol zeigt beim Erwärmen bis gegen 50° alle Unterschiede im Dampfdruck wie bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Ueber 50° erweisen sich die Verbindungen $CuSO_4 + 2H_2O$ und $CuSO_4 + 3H_2O$ nicht mehr verschieden.

3. Die aus entwässertem Kupfervitriol und Wasserdampf gebildete Verbindung zeigt für die verschiedenen Wassermolecüle ähnliche Druckunterschiede, wie das gewöhnliche Salz.

4. Entwässerter Kupfervitriol und entwässertes phosphorsaures Natron nehmen nur bei vorhandenem Ueberdruck den Wasserdampf aus der umgebenden Atmosphäre auf.

5. Der Werth $t_1 - t_2$ nimmt sowohl nach den barometrischen Messungen wie nach meinen Bestimmungen mit steigender Temperatur bei den Salzen langsam ab, während er bei der Schwefelsäure wächst.

6. Zwischen Kupfervitriol und Schwefelsäure besteht dem Wasser gegenüber ein mit der Temperatur veränderlicher Gleichgewichtszustand.

XII. *Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Müller-Erzbach: „Die Verdampfungsgeschwindigkeit als Maass für den Dampfdruck“* [1]; *von R. Schulze.*

In der genannten Abhandlung sucht Hr. Müller-Erzbach die Brauchbarkeit seiner von mir angegriffenen Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes wasserhaltiger Salze darzulegen.

Ich habe darauf Folgendes zu erwidern:

1. Hr. Müller-Erzbach bemerkt, dass meine Versuche insofern nicht gegen seine Methode sprechen können, als sie mit einem Salze angestellt sind, das überhaupt Unregelmässigkeiten in der Dampfspannung zeigt. Nach ihm erfolgt die Abnahme des Dampfdruckes beim Zinksulfat niemals an der Grenze zweier Wassermolecüle, sondern erst innerhalb des zweiten Wassermolecüls, und zwar nach der Art des Salzes bald früher, bald später.

Es wäre jedenfalls höchst auffallend, wenn die Dampfspannung nicht an der Grenze zweier Wassermolecüle, sondern innerhalb des zweiten (d. h. des nächstfolgenden) Molecüls sich änderte, also die einzelnen Theile des letzteren verschieden stark gebunden sein sollten; und wenn dies wirklich der Fall wäre, so ist man gewiss zu der Frage berechtigt, warum die Dampfspannung bald früher, bald später eine Abnahme zeigt und nicht vielmehr stets dann, wenn ein ganz

1) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **31.** p. 1040. 1887.

bestimmter Theil des zweiten Molecüls entwichen ist. Nach einer solchen unerklärlichen Anomalie können die von Hrn. Müller-Erzbach beobachteten Sprünge in der Dampfspannung des Zinkvitriols lediglich nur Folgen von secundären Ursachen sein.

Trotzdem aber Hr. Müller-Erzbach das — seiner Meinung nach — unregelmässige Verhalten des Zinkvitriols erkannt hat, legt er doch auf die von ihm beobachteten Dampfspannungen solchen Werth, dass er eine ganz bestimmte Constitutionsformel für dieses aufstellt. Dass dieselbe auf willkürlichen Annahmen beruht, habe ich bereits nachgewiesen.[1])

Aehnlich verhält es sich mit seiner Deutung der Resultate betreffs des Mangansulfats, welches sich auch nicht zur Prüfung seiner Methode eignen soll. Für dieses findet er folgende Werthe der relativen Dampfspannung[2]):

0,64 — 0,61 — 0,40 — 0,51 — 0,54 — 0,52 — 0,52;
ferner: 0,39 — 0,13 — 0,006.

Den gewaltigen Sprung zwischen der zweiten und dritten Beobachtung lässt Hr. Müller-Erzbach ganz unberücksichtigt, legt aber bedeutenden Werth auf den weit kleineren Sprung von 0,52 auf 0,39 und gibt demzufolge dem Mangansulfat die Constitutionsformel:

$$\frac{MnSO_4 + H_2O}{+ H_2O} + 3H_2O.$$

Nun ist aber bei der Dampfspannung 0,40 etwa ein Molecül Wasser entwichen (0,034 g statt 0,039 g), dann bei der Dampfspannung 0,52 beträgt der Wasserverlust zwei weitere Molecüle (0,079 g statt 0,078 g), sodass unter Annahme, dass die Versuche von Hrn. Müller-Erzbach bestimmte Schlüsse gestatten, das erste Wassermolecül entschieden vom zweiten und dritten zu trennen wäre, und sonach die Constitutionsformel lauten müsste:

$$\frac{MnSO_4 + H_2O}{+ H_2O} + 2H_2O + H_2O.$$

1) R. Schulze, Wied. Ann. **31.** p. 223. 1887.
2) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26.** p. 421. 1885.

Abgesehen aber auch von diesen Auslegungen der Resultate, gibt Hr. Müller-Erzbach selbst zu, dass seine Methode nicht auf alle Salze anwendbar ist; indess ist hiernach in keiner Weise zu ersehen, welche Salze die für seine Methode passenden sind.

Dass ich meine Untersuchungen mit dem Zinkvitriol begonnen, ist nicht geschehen, um die Methode des Hrn. Müller-Erzbach an „ihrer schwächsten Stelle" anzugreifen, sondern ist ein reiner Zufall. Die regelmässige, durchaus nicht sprungweise Gewichtsabnahme des Zinkvitriols, wie ich sie, entgegen den Beobachtungen des Hrn. Müller-Erzbach, durch neun lange, sorgfältig ausgeführte Versuchsreihen dargethan habe, genügte aber vollständig, ein Urtheil über die in Frage stehende Methode fällen zu können. Da jedoch in der letzten Zeit das Kupfervitriol Gegenstand einer Polemik zwischen Müller-Erzbach und Lescoeur geworden, habe ich seit dem 1. Mai dieses Jahres auch mit diesem Salze Versuche nach der Müller-Erzbach'schen Methode angestellt und auch hier meine Ansicht über dieselbe bestätigt gefunden. Zur Anwendung kam möglichst feines Pulver.

Bei einer Temperatur von ca. 13° trat in einer Zeit von 16 Tagen auch nicht die geringste Verwitterung ein. Erst bei einer Temperatur von ca. 20° begann die Verwitterung in 2 Röhren, während die Substanz einer dritten, im nämlichen Raume befindlichen Röhre bis zum 8. Juli, also innerhalb 10 Wochen, auch noch nicht den Bruchtheil eines Milligramms Wasser verloren hatte. Welcher Zustand ist nun der normale? — Ausserdem begann die Verwitterung in sämmtlichen 3 Röhren nicht an der Oberfläche — dieselbe ist überhaupt bis heute, den 26. Juli, noch nicht verwittert —, sondern ging stets vom untersten Punkte aus und trat dann an verschiedenen Stellen der Substanz auf, sodass also die Verwitterungsoberfläche und somit die Gewichtsabnahme immer grösser wurde. Gerade dieser Umstand erschüttert die Müller-Erzbach'sche Methode, deren Wesen in der Constanterhaltung der Verwitterungsoberfläche liegt, in ihren Grundfesten.

2. Hr. Müller-Erzbach verwirft von meinen 9 Versuchsreihen die Reihen I, III, IV, VI, VII und IX, „weil dieselben mit zerbrochenen Krystallen angestellt seien."

Unter „kleinen zerbrochenen Krystallen" verstehe ich eine Aggregation, wie man sie erhält, wenn man schnell entstandene, also nadelförmige Krystalle so lange zwischen Löschpapier drückt, bis dieselben als trocken bezeichnet werden können, somit ein gröbliches Pulver. Mit obigem Ausdruck glaubte ich verständlicher zu sein, als Hr. Müller-Erzbach mit dem Ausdruck: „grosse Krystalle." Ich war der Meinung, Hr. Müller-Erzbach habe, wenn auch nicht grosse unbeschädigte, so doch wenigstens solche Krystalle angewendet, die mit Pulver nicht zu verwechseln sind, an denen, wie ich schon erwähnt, die Verwitterung stets von einzelnen Punkten ausgeht, sich also die Verwitterungsoberfläche während der Dauer des Versuches ändert.

Durch Anwendung eines gröblichen Pulvers wollte ich zeigen, dass die nach der Müller-Erzbach'schen Methode gewonnene relative Dampfspannung von der Quantität des Salzes abhängig sein muss, und ich halte die betreffenden Resultate meiner Beobachtungen aufrecht. Wenn übrigens Hr. Müller-Erzbach von der „Art des Salzes"[1]) spricht, so muss er die Anwendung verschiedener Aggregationen anerkennen. Welche ist aber dann die richtige?

3. Hr. Müller-Erzbach sagt: „An ein sprungweises Entweichen des Krystallwassers glaubt Schulze überhaupt nicht, er muss demzufolge auch die Beobachtungen anderer Forscher verwerfen."

Ich habe ausdrücklich gesagt[2]), dass ich den Mitscherlich'schen Versuch mit Magnesiumsulfat wiederholt und seine Resultate bestätigt gefunden habe. Damit erkenne ich ein sprungweises Entweichen des Krystallwassers an, aber ich glaube auch jetzt noch, dass man etwaige charakteristische Sprünge mit Hülfe der Müller-Erzbach'schen Methode nicht mit Sicherheit nachweisen kann. Anderer-

1) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **31.** p. 1040. 1887.
2) R. Schulze, l. c. p. 230.

seits dürfte es sehr sonderbar sein, wenn von meinen neun langen Versuchsreihen auch nicht eine einzige Unregelmässigkeiten — wohlgemerkt nicht in der relativen Dampfspannung, sondern — in der Gewichtsabnahme zeigt. Aus diesem Grunde konnte es mir natürlich nicht in den Sinn kommen, den „umgekehrten Weg", auf den Hr. Müller-Erzbach so grossen Werth legt, nämlich das entwässerte Salz durch Aufnahme von Wasserdampf in wasserhaltiges zurückzuverwandeln, einzuschlagen.[1])

Leipzig, den 26. Juli 1887.

XIII. *Ueber electrische Fortführung bei Flüssigkeiten; von S. Tereschin aus St. Petersburg.*

Die Fortführung von Flüssigkeiten in Capillarröhren durch constante electrische Ströme ist bisher nur für verhältnissmässig kleine electrische Kräfte untersucht worden.[2])

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Quincke habe ich statt einer constanten galvanischen Kette den electrischen Strom benutzt, welcher von der inneren Belegung einer Leydener Batterie durch die Flüssigkeitssäule und einen empfindlichen Spiegelmultiplicator zur Erde fliesst. Die äussere Belegung der Leydener Batterie aus Flintglas war zur Erde abgleitet. Die innere Belegung wurde durch langsames Drehen einer Holtz'schen Maschine auf constantem Potential gehalten und dieses electrische Potential P durch ein Righi'sches Electrometer[3]) mit bifilarer Aufhängung in

---

1) Nach erfolgter Replik und Duplik dürfte den Lesern der Annalen hinlängliches Material vorliegen, um sich selbst ein Urtheil über die in Frage stehende Methode bilden zu können. Die Redaction glaubt deshalb, diese Polemik hiermit als abgeschlossen ansehen zu dürfen.

Die Red.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **113.** p. 544. 1861.

3) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 564. Taf. VIII Fig. 3. 1883.

electrostatischen Einheiten des cm-g-sec-Systems gemessen. Durch Multiplication dieser Zahlen mit 300 erhält man das electrische Potential in Volt ausgedrückt.

Zu den Beobachtungen hat mir ein Ueberführungsapparat von derselben Construction gedient, wie ihn Hr. Quincke benutzt hat[1]), mit einem Flintglasrohr von 0,738 mm Durchmesser, welches unter dem Winkel φ gegen den Horizont geneigt war. Der Abstand a der Electroden betrug 289 mm; der dritte zwischen den beiden ersten eingeschmolzene Platindraht gestattete, die durch den Strom durchflossene Flüssigkeitsstrecke auf die Hälfte zu bringen.

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate geben die Beobachtungen für Wasser, Methyl- und Aethylalkohol. Die erste Columne enthält die Potentialdifferenz P in cm-g-sec.; die zweite die Verschiebung v des Flüssigkeitsmeniscus; die dritte die Stromintensität in Ampères. Die letzte Columne enthält die von Hrn. Quincke mit b bezeichnete Constante, berechnet nach der Gleichung:

$$b = \frac{1,9}{300} \cdot \frac{r^2 v \sin \varphi}{P},$$

indem die electromotorische Kraft eines Grove'schen Elements = 1,9 Volt gesetzt wurde.

	Länge a = 289 mm		
$P_{\text{cm-g-sec}}$	v mm	$J \cdot 10^8$ Amp.	b
	Wasser ($\varphi = 2^0\ 52'$) ganze Länge		
17,06	19	163	0,000 048 0
24,07	31	232	0,000 055 5
29,54	38	299	0,000 055 5
34,12	43	333	0,000 054 3
38,15	48	348	0,000 054 3
		Mittel	0,000 053 5
	halbe Länge		
17,06	21	"	0,000 053 0
24,07	31	"	0,000 055 5
29,54	36	"	0,000 052 5
34,12	42	"	0,000 054 0
		Mittel	0,000 053 7

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 516. Taf. VIII Fig. 2. 1861.

	Länge $a = 289$ mm		
$P_{\text{cm-g-sec}}$	v mm	$J \cdot 10^8$ Amp.	b
	Methylalkohol ($\varphi = 1^{\circ}\,9'$) ganze Länge		
17,06	22	129	0,000 022 3
24,07	32	171	0,000 023 0
29,54	47	199	0,000 027 5
34,12	50	224	0,000 025 3
		Mittel	0,000 024 4
	Aethylalkohol ($\varphi = 1^{\circ}\,9'$) ganze Länge		
17,06	15	34	0,000 015 2
24,07	22,5	45	0,000 016 1
29,54	29,5	56	0,000 016 8
34,12	36	67	0,000 016 2
38,15	37	70	0,000 016 7
		Mittel	0,000 016 5

Die Steighöhe ergab sich also proportional den Potentialdifferenzen. Sie blieb dieselbe, ging der Strom durch die ganze oder halbe Länge der Röhre. Die Constante b hat Hr. Quincke bei gewöhnlichem, deutschem Glas nahezu gleich gross gefunden:

für Wasser . . . . 0,000 055 bis 0,000 067
„ Aethylalkohol . . 0,000 034.

Der Widerstand der Flüssigkeiten änderte sich während der Versuche sehr merklich. Im Mittel betrug derselbe bei:

	Widerstand d. ganzen Flüssigkeitssäule	Spec. Widerst. Hg = 1
Wasser . . .	$319 \cdot 10^7$ Ohms	$4722 \cdot 10^6$
Methylalkohol .	$430 \cdot 10^7$ „	$6365 \cdot 10^6$
Aethylalkohol .	$1570 \cdot 10^7$ „	$23350 \cdot 10^6$

Wurden grössere Kräfte benutzt, so zeigte Wasser eine plötzliche Aenderung des Widerstandes, sobald die electrische Kraft P/a in der Flüssigkeit einen bestimmten Grenzwerth überschritt: die Ablenkung der Multiplicatornadel nahm bedeutend zu, während das Electrometer eine plötzliche

Abnahme des Potentials zeigte. Diese plötzliche Abnahme des Widerstandes ist analog derjenigen, welche man an dielectrischen Flüssigkeiten beobachtet und durch eine plötzlich auftretende electrolytische Zersetzung erklärt hat.[1]) Der Grenzwerth von P/a liegt aber für Wasser bedeutend niedriger als für gut isolirende dielectrische Flüssigkeiten. In roher Annäherung kann man dafür den Werth 1,32 bis 1,45 cm-g-sec im Falle der ganzen Länge, und 1,61 bis 1,98 cm-g-sec im Falle der halben Länge annehmen.

Bei Alkohol habe ich keine solche Aenderung wahrgenommen.

Die Beobachtungen an anderen dielectrischen Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Terpentinöl und Rapsöl zeigten alle eine bedeutende Fortführung im Sinne der positiven Electricitätsströmung. Es ist mir aber nicht gelungen, constante Zahlen zu erhalten.

Phys. Inst. Heidelberg, den 29. Juli 1887.

1) G. Quincke, Wied. Ann. **28.** p. 547. 1886.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXII.

I. *Ueber die Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes von seiner Intensität;*
von H. Ebert.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—3.)

Einleitung.

Eine der wichtigsten Fragen in der Optik, sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht, ist diejenige, ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und damit die Wellenlänge des Lichtes von seiner Intensität abhängt oder nicht. Der Nachweis einer Abhängigkeit beider Grössen voneinander würde auf gewisse, bei der Fortpflanzung der Lichtbewegung im Aether auftretende Reibungskräfte hindeuten, wodurch eine wesentliche, unserer Lichttheorie zu Grunde liegende Hypothese erschüttert werden würde; eine praktische Bedeutung hat die Frage für die Astrophysik, wo wir die Constanz der Wellenlänge bei den verschiedensten Intensitäten voraussetzen, wenn wir beobachtete Wellenlängenänderungen nach dem Doppler'schen Princip auf eine relative Bewegung der Lichtquellen zurückführen, sowie bei den Bahnberechnungen von Doppelsternen. Bei diesen setzen wir voraus, dass die beobachteten relativen Orte beider oft sehr verschieden hellen Componenten auch in Wirklichkeit einem und demselben Zeitmomente entsprechen, abgesehen von den durch die verschiedenen Stellungen in der Bahn bedingten geringen Zeitunterschieden.

Untersuchungen in dieser Richtung wurden von J. J. Müller[1]) und von F. Lippich[2]) angestellt. Nach ersterem

1) J. J. Müller, Pogg. Ann. 145. p. 86. 1871.
2) F. Lippich, Wien Ber. 72. p. 355. 1875.

nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes mit der Helligkeit zu; Lippich fand dieses Resultat nicht bestätigt; wir kommen auf die Einzelheiten dieser Arbeiten in der Discussion am Schlusse der Abhandlung zurück.

Die optischen Erscheinungen scheinen im allgemeinen die von der Theorie als streng erfüllt vorausgesetzte Unabhängigkeit der Amplitude und Wellenlänge selbst in weiten Grenzen zu verbürgen: Der grosse Intensitätsunterschied zwischen Natriumflamme und Sonne ist nicht im Stande, die Gleichheit der Wellenlänge der Linie Na_α und D, d. h. die Coincidenz beider Linien in den prismatischen Spectren aufzuheben. Indessen ist die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung bei directer prismatischer Zerlegung eine verhältnissmässig beschränkte. Nimmt man an, dass für Strahlen mittlerer Brechbarkeit der Brechungsexponent noch bis auf eine Einheit der sechsten Decimale genau bestimmt wäre, so würde — die Cauchy'sche Dispersionsformel zu Grunde gelegt — für ein Flintglasprisma von 60° brechendem Winkel die Wellenlänge nur bis auf $^1/_{2000}$ ihres Betrages genau bestimmt sein, d. h. die Fortflanzungsgeschwindigkeit nur bis auf $\pm$ 150 km. Wenn eine Aenderung in dem genannten Sinne wirklich stattfindet, so ist ihr absoluter Betrag jedenfalls sehr klein. Zu ihrem Nachweis gewähren auch die directen Methoden, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes zu bestimmen, wie sie von Fizeau, Foucault, Cornu, Michelson und anderen angewendet worden sind, nicht den erforderlichen Grad von Genauigkeit. Die Methoden der Wellenlängenbestimmungen können hier nicht in Frage kommen, obgleich die ausserordentliche Steigerung der Dispersion, welche namentlich durch die vollkommenen Spiegelgitter der neuesten Zeit ermöglicht wird, ihnen einen hohen Grad von Genauigkeit verleiht. Denn bei wachsenden Dispersionen hat man mehr und mehr mit der Schwierigkeit der verminderten Helligkeit zu kämpfen, sodass eine weitere Abschwächung des Lichtes, wie sie nothwendig ist, wenn man den Einfluss der Helligkeitsänderung auf die Wellenlänge untersuchen will, nur in sehr engen Grenzen bleiben dürfte. Was die Reversionsspectralapparate betrifft,

so sind die Fehlerquellen bekannt, welche diesem Instrumente anhaften; sie können scheinbare Verschiebungen der Linien zeigen, ohne dass diese ihre mittlere Brechbarkeit geändert haben, Verschiebungen, welche auf Parallaxenwirkungen zurückzuführen sind.[1]) Auch das Reversionsprincip empfahl sich daher nicht für den vorliegenden Zweck. Dagegen bieten uns die Interferenzphänomene die Hülfsmittel, die Aenderung der Wellenlänge mit ungleich grösserer Schärfe festzustellen. Bringt man beispielsweise die beiden Componenten eines cohärenten Lichtstrahles mit 20000 Undulationen Gangunterschied zur Interferenz, und kann man eine Aenderung dieses Gangunterschiedes um ein Zehntel Undulation noch erkennen, so ist man im Stande, Aenderungen der Wellenlänge von 1/200 000 ihres Betrags, oder Aenderungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit um $\pm 1{,}5$ km nachzuweisen. Derartige hohe Gangunterschiede kann man bei hinreichend homogenen Lichtquellen ohne Schwierigkeit an der Luftplatte eines Newton'schen Farbenglases oder an schwach keilförmigen Glasplatten erzeugen. Die Newton'schen Gläser haben den Vortheil, dass man an ihnen den Gangunterschied stetig und in weiten Grenzen verändern kann, doch wurden für den vorliegenden Zweck ausschliesslich Glasplatten wegen ihrer grösseren Stabilität verwendet.

Ist Δ die Dicke der Platte an irgend einer Stelle, λ' die auf Glas reducirte Wellenlänge des auffallenden Lichtes (gleich λ'/n), so ist bei senkrechter Incidenz für diese Stelle der Platte die Intensität proportional mit $r^2 \sin^2 (\Delta / \lambda') 2\pi$, wo r der Reflexionscoëfficient der Fresnel'schen Gleichungen ist (für Luft gegen Glas etwa $^1/_5$) [Glieder mit r^4 sind vernachlässigt worden]. Für jedes $\Delta = 2m\lambda'/4$ (m eine ganze Zahl) wird die Helligkeit ein Minimum, dunkle Streifen (Fizeau'sche Interferenzstreifen) verbinden also die Stellen gleicher Dicke. Jeder Streifen wird durch ein besonderes m, den Gangunterschied, charakterisirt, der Abstand zweier aufeinander folgender Streifen ist gleich $\lambda'/4 \operatorname{ctg} \alpha$ mm, wenn α den Keilwinkel der Platte bezeichnet, und die Wellenlänge

1) Cornu, Ann. de chim. et de phys. (6) 7. p. 26. 1886.

in Millimetern gegeben ist. Ist dieser Winkel sehr klein, so sind die Streifen genügend weit voneinander entfernt, um noch Bruchtheile eines Streifenabstandes schätzen zu lassen. Aendert sich λ' um $d\lambda'$, so wandert das ganze Streifensystem in dem einen oder anderen Sinne über die Platte hin, und zwar um die Strecke $d\lambda'/4 \operatorname{ctg} \alpha$. Für eine bestimmte Stelle der Platte mit der Dicke Δ hat sich dabei der Gangunterschied um dm geändert; da $m = 2\Delta/\lambda'$, so ist $dm = -2\Delta/\lambda'^2 . d\lambda'$, oder es ist $dm/m = -d\lambda'/\lambda'$.

In der folgenden, auf dieses Princip der Fizeau'schen Interferenzcurven gleicher Dicke basirten Untersuchung wurden Platten von 1,25 bis 7,49 mm Dicke benutzt; die zur Verfügung stehenden Gangunterschiede lagen demnach zwische 6300 und 37500 Undulationen für Strahlengattungen mittlerer Wellenlänge ($\lambda = 0{,}0006$ mm, $n = 1{,}5$). Die Keilwinkel α lagen zwischen 7 und 31 Bogensecunden, der Abstand zweier aufeinander folgenden dunklen Streifen lag daher zwischen 5,0 und 1,2 mm für das Grün. Auf Grund vielfacher Vorversuche habe ich den Abstand der Streifen nicht grösser gewählt, obgleich es scheinen könnte, als ob die Brauchbarkeit einer Platte für die vorliegenden Zwecke in demselben Maasse wie der Streifenabstand zunehmen müsste. Aber die dunklen Streifen sind um so verwaschener, je breiter das ganze Interferenzbild auseinander gezogen ist, die Helligkeit kann also weniger vermindert werden, als wenn die Streifen eng bei einander liegen und dementsprechend schärfer sind.

Eine Hauptschwierigkeit bestand darin, die Lage der Streifen scharf zu fixiren und eventuelle Verschiebungen derselben mit Sicherheit festzustellen. Schon nach den ersten Vorversuchen hatte ich mich davon überzeugt, dass die Anwendung eines Fadenkreuzes nicht thunlich war. Denn die Vergleichung eines an den Rändern sich allmählich abschattirenden Interfenzstreifens mit einem scharfbegrenzten Faden macht die Bezeichnung an sich schwer, und was die Hauptsache ist, das Auge bezieht beide in verschiedener Weise aufeinander, jenachdem das Gesichtsfeld hell oder dunkel ist. Dazu kommt die weitere Schwierigkeit, dass bei Herabmin-

derung des Gesammtlichtes die dunklen Streifen ihre scheinbare Breite verändern; sie werden breiter, weil ihre Randpartien früher unter die Reizschwelle sinken, als die weiter nach den Mitten der hellen Streifen gelegenen Theile; doch lassen sich Helligkeitsabstufungen in ihnen nicht mehr erkennen, während bei voller Beleuchtung deutlich ausgesprochene Mittelpartien von maximaler Dunkelheit die Streifenlage mit Sicherheit beziehen lassen. Ausserdem hebt sich der dunkle Faden von dem verdunkelten Gesichtsfelde nur sehr schwach ab, was leicht zu Täuschungen Veranlassung gibt. Feine, mit Balmain'scher Leuchtfarbe direct auf die Platten gezogene Linien hoben die letztgenannte Schwierigkeit nur unvollkommen.

Ich habe mich daher bei den folgenden Untersuchungen dem Heliometerprincipe zugewendet. Die Platten wurden nach einem Durchmesser senkrecht zur Steifenrichtung durchgeschnitten und die beiden Hälften mit umgekehrter Keilverjüngung wieder aneinander gelegt. So wurde Streifen mit Streifen verglichen, Abweichungen infolge der subjectiven Auffassung waren ausgeschlossen, denn alle Veränderungen trafen die Streifen beider Hälften gleichmässig, und dazu gesellte sich noch der weitere Vortheil, dass jede Verschiebungsgrösse sich verdoppeln musste, weil die Streifen auf den beiden Plattenhälften in entgegengesetztem Sinne wanderten.

Waren die beiden Plattenhälften so nebeneinander gelegt, dass ein Streifen genau die Verlängerung des anderen bildete, so war mit grosser Sicherheit festzustellen, ob diese Coincidenz bestehen blieb, wenn die Helligkeit vermindert wurde. Die Schärfe dieses Messverfahrens konnte dadurch noch erheblich erhöht werden, dass man die ganze Platte bis auf einen Streifen und seine nächste Umgebung durch Blenden mit scharfen, der Streifenrichtung parallel gestellten Kanten abblendete. Die Aufmerksamkeit wurde dadurch ganz auf den einen Streifen concentrirt, das Auge völlig vor störendem Lichte geschützt, und ausserdem boten die Blendenkanten, die nur durch zwei sehr schmale helle Streifen zu beiden Seiten des dunklen von diesem getrennt waren,

einen äusserst scharfen Anhalt; die geringste Verschiebung des dunklen Streifens musste sich sofort durch Breitenänderungen der hellen verrathen. Dazu konnte diese Methode selbst bei den geringsten Helligkeiten noch benutzt werden, bei denen überhaupt noch dunkle Streifen erkennbar waren.

Selbst bei den Platten mit grösstem Keilwinkel, also geringstem Streifenabstande, hätte eine Verschiebung erkannt werden müssen, wenn dieselbe nur $^1/_{10}$ des Streifenabstandes betragen hätte, es war also eine Wellenlängenänderung erkennbar, wenn auch nicht messbar, welche gleich $^1/_{20}$ Wellenlänge angenommen werden darf. Bei dem überaus homogenen Lichte, welches die grüne Quecksilberlinie ($Hg_\alpha = 546{,}0$) aussendet, war es noch möglich, einen Gangunterschied von beinahe 42000 Undulationen ohne Schwierigkeit zu benutzen; die vorliegende Methode gestattet also, noch Wellenlängenunterschiede zu erkennen, welche 1/840 000 der Wellenlänge betragen, d. h. Aenderungen in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von nahe $^1/_3$ km. Drückt man die Wellenlänge in Milliontelmillimetern aus, so würde die genannte Wellenlängenänderung noch nicht 7 Einheiten der vierten Decimale betragen bei $Hg_\alpha = 546{,}0$, d. h. die Methode würde einen Längenunterschied erkennen lassen, der kleiner als 7 Zehntausendmilliontel eines Millimeters ist. Angström schätzte die Genauigkeit, mit der er die Wellenlänge seiner Hauptlinien bestimmt hatte, auf 1/50000 ihres Betrages, also auf eine Einheit der zweiten Decimale.

Es ist gegen die Anwendung der Fizeau'schen Interferenzerscheinung der Curven gleicher Dicke bei grossen Gangunterschieden das Bedenken erhoben worden, dass man bei dieser Erscheinung den benutzten Lichtkegel erheblich beschränken muss, wenn die Curven scharf erscheinen sollen, und zwar in immer stärkerem Maasse, je höher der benutzte Gangunterschied ist.[1] Dies rührt daher, dass die Pupillenöffnung nicht unendlich klein ist, sodass sich auf einem Punkte der Netzhaut Strahlen vereinigen können, welche die Platte in verschiedener Richtung durchlaufen haben, also

1) O. Lummer, Wied. Ann. **23.** p. 78. 1884.

mit ungleichem Gangunterschiede ankommen.[1]) Von diesem Uebelstande sind die Mascart-Lummer'schen Interferenzcurven gleicher Neigung frei. Dieselben kommen durch die Interferenz von Strahlen zu Stande, welche eine überall genau gleich dicke Platte in verschiedenen Neigungen durchsetzt und dadurch verschiedene Verzögerungen erlitten haben. Sie sind immer deutlich, wenn nur die Platte hinreichend planparallel ist. Indessen muss hier der Querschnitt der interferirenden Lichtbündel ebenfalls sehr stark, und zwar auch bei niederen Gangunterschieden beschränkt werden, weil man selten so vollkommene Platten zur Verfügung hat, wie es diese Erscheinung erfordert. (Bei einer Platte von 10 Bogensecunden Keilwinkel muss z. B. die Pupillenöffnung durch Abblenden auf 1,2 mm reducirt werden.)[2]) Wenn dieser Bedingung aber auch die hohe Vollkommenheit, mit der man genaue Planparallelgläser anfertigen kann, in weiten Grenzen hätte genügt werden können, so wurde durch die starke Abblendung bei den vorliegenden Versuchen keine neue Schwierigkeit eingeführt, weil so wie so sehr enge Blenden eingeführt werden mussten, um dem Auge eine feste Stellung gegenüber der Interferenzplatte zu geben. Ausserdem wurde der störende Einfluss der verschiedenen Neigung der Strahlen dadurch so weit wie möglich beschränkt, dass nur sehr nahe paralleles Licht auf die Platten gelangte.

Die Veränderung der Helligkeit wurde dadurch herbeigeführt, dass das Licht an einer Stelle seiner Bahn durch eingeschaltete Absorptionsgläser aus Rauchglas geschwächt wurde. Die dadurch erzielte Verminderung der Helligkeit durchlief alle Werthe von einer kaum wahrnehmbaren Schwächung bis zum völligen Erlöschen des Interferenzbildes in ziemlich stetiger Weise, was durch Anwendung einer grösseren Zahl von Gläsern — 12 Stück standen mir in geeigneter Auswahl zur Verfügung — und deren Combinationen ermöglicht wurde. Bei den intensivsten Lichtquellen (Quecksilber-

1) Vgl. E. Verdet, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes, deutsch von K. Exner, **1.** p. 72 ff. 1881; S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **5.** p. 153. 1885.

2) S. Czapski, l. c. p. 152.

Natrium- und Thalliumlicht) konnte die ursprüngliche Helligkeit auf $^1/_{34}$, $^1/_{50}$, in einem Falle (bei dem Quecksilber) sogar auf mehr als $^1/_{250}$ der ursprünglichen Helligkeit herabgesetzt werden. Dieser weite Spielraum, in dem sich die Helligkeitsvariationen bewegen konnten, war wesentlich durch die besondere Einrichtung des Beleuchtungsapparates bedingt, durch die so wenig Licht wie möglich verloren wurde.

Sollten die Resultate völlig einwurfsfrei sein und lediglich der Einfluss der Helligkeit auf die Streifenlage untersucht werden, so waren alle anderen die Erscheinung bedingenden Momente möglichst constant zu erhalten. Vor allen Dingen musste die Art des Leuchtens eine völlig gleichförmige sein, und um dies zu erreichen, wurden die im Folgenden beschriebenen umfangreicheren Anordnungen getroffen.

Ausserdem wurde durch eine besondere Beobachtungsreihe diese Constanz und der Einfluss der unvermeidlichen Schwankungen in den Beobachtungsbedingungen experimentell geprüft.

Im ganzen wurden folgende acht homogenen Lichtgattungen auf einen Einfluss der Intensität auf ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit hin untersucht:

Nr.	Farbe	Linie	Wellenlänge
1.	Roth	Li_α	670,5 $\mu\mu$
2.	Roth	H_α	656,2
3.	Gelb	Na_α	589,2
4.	Grün	Hg_α	546,0
5.	Grün	Tl_α	534,7
6.	Grünblau	H_β	486,1
7.	Blau	Sr_δ	460,4
8.	Blau	Hg_β	437,7

Die Höhe des Gangunterschiedes, bis zu der man bei jeder einzelnen Linie kommen konnte, sowie die Stärke der Abschwächung, welche das durch die verschiedenen Lichtarten erzeugte Interferenzbild vertrug, hingen natürlich wesentlich von den individuellen Verhältnissen der einzelnen Strahlengattungen ab und waren sehr verschieden. Am vorzüglichsten eignete sich das grüne Thallium- und Queck-

silberlicht wegen seiner grossen Helligkeit, Homogenität und der Empfindlichkeit des Auges für diese Strahlen mittlerer Brechbarkeit.

Apparate.

A. Die Lichtquellen.

1. Farbige Flammen. Ein Haupterforderniss bei den folgenden Untersuchungen war, die Bedingungen, unter denen die Lichtentwickelung standfand, möglichst constant zu erhalten. Dies ist bei der gewöhnlichen Methode der Flammenfärbung mittelst einer an einen Platindraht angeschmolzenen Salzperle nicht in dem erforderlichen Grade der Fall, weil, namentlich bei leichter flüchtigen Salzen, nie eine constante Dampfmenge geliefert wird. Hier, wie in allen Fällen, wo es sich um quantitative Bestimmungen handelt, war daher ein anderer Weg einzuschlagen.

Sehr zweckmässig erwies sich das von Gouy[1]) angewandte Princip, die Metallsalze zu lösen, die Lösungen zu zerstäuben und so der zur Verbrennung des Leuchtgases im Bunsenbrenner verwendeten Luft beizumengen. Die Flamme nimmt dadurch in ihrem oberen Theile eine völlig gleichmässige Färbung an, ohne sich zu deformiren, wie dies bei directem Einblasen der Salzlösung unvermeidlich ist; ausserdem gelangt in gleichen Zeiten bei ein und derselben Lösung immer dieselbe Menge Substanz in die Flamme.

Der von mir benutzte Apparat ist in Fig. 1 in seiner Gesammtanordnung dargestellt, die Fig. 1_a und 1_b geben eine vergrösserte schematische Darstellung des von mir verwendeten Zerstäubers und Brenners.

Durch zwei Knaben wurde vermittelst der beiden Gummigebläse A_1 und A_2 mit vorgelegten Gummireservoirs in Netz, B_1 und B_2, Luft in den ca. 50 l haltenden Glasballon C hineingetrieben.[2]) Durch Vorlegen dieses Ballons wurde die

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 28. 1879; Beibl. **2.** p. 341. 1878; **4.** p. 376. 1880.

2) Die gewöhnlichen Blasvorrichtungen, z. B. die Blasebälge der Laboratoriumglasblasetische, geben wohl eine hinreichend grosse Luftmenge,

Wirkung der einzelnen Luftcompressionen völlig ausgeglichen. Nach Absperren des Hahnes *D* wurde zunächst so viel Luft in das Reservoir *C* gepresst, dass der Druck darin die gewünschte Höhe erreichte. Die Druckhöhe wurde an dem durch das seitliche Röhrchen *E* angeschlossene Wassermanometer *F* abgelesen. Um die Thätigkeit der Knaben bis zu einem gewissen Grade überwachen zu können, war in dem oberen, etwas erweiterten Theile des Manometersteigrohres *G* ein Korkschwimmer *H* in der Verticalen leicht beweglich angebracht, der, wenn der Druck eine gewisse Höhe überstieg, von der Manometerflüssigkeit selbst erfasst und emporgehoben wurde. Dadurch kam der Federcontact *I* zum Schluss, wodurch das electrische Läutewerk *K* in Thätigkeit gesetzt wurde. Um die Drucke auch im Dunkeln ablesen zu können und doch das fremde Licht möglichst zu beschränken, wurde hinter dem Manometerrohr ein mit Balmain'scher Leuchtfarbe dick überstrichener, blau phosphorescirender Schirm *L* aufgestellt, von dem sich das dunkel gefärbte Wasser noch lange nach der Belichtung deutlich abhob.

Hatte der Druck im Ballon *C* die nöthige Höhe erreicht, so wurde der Hahn *D* geöffnet; durch ihn konnte zugleich der austretende Luftstrom regulirt werden.

Durch den Schlauch *M* gelangte die Luft in den Zerstäuber *N*. Derselbe war mittelst Kautschukstopfen in einem seitlichen Tubulus des birnenförmigen, etwa 1 l haltenden Gefässes *O* befestigt, in dessen unterem Theile sich die Salzlösung befand. Dieselbe wurde durch den Schlauch *P* an- und in den Zerstäuber hineingesaugt und an der Spitze *Q*

---

lassen aber den Druck nicht bis zu der hier erforderlichen Höhe (10 bis 12 cm Quecksilber) steigern. Automatische Wassertrommelgebläse oder Strahlpumpen konnten nicht angewendet werden, weil der hydrodynamische Druck und die Wassermenge der zur Verfügung stehenden Wasserleitung zu gering waren. Nach vielen Versuchen mit den verschiedensten Vorrichtungen bin ich bei den in der medicinischen Praxis zur Erzeugung von „Sprays" vielfach verwendeten Gummigebläsen stehen geblieben. Mit zweien derselben von grösster Sorte kann ohne Schwierigkeit eine genügende Luftmenge geliefert werden; sie halten einen Wasserdruck von 150 cm noch bequem aus, und bei einiger Uebung lässt sich mit ihnen der Druck sehr constant erhalten.

äusserst fein zerstäubt. Ein Theil der fein vertheilten Flüssigkeitströpfchen folgt der durch einen oberen, röhrenförmigen Ansatz nach der Kugel *R* hin entweichenden Luft, der grössere Theil bleibt an den Wänden haften, fliesst herab und sammelt sich im unteren Theile der Glasbirne wieder. Bei der geringen Menge der fortgeführten Substanz[1]) functionirt dieser Apparat, wenn er einmal gefüllt ist, sehr lange. Sollte eine grössere Reihe von Lösungen rasch hintereinander untersucht werden, so wurde die Schlauchverbindung *P* zugeklemmt und die Lösungen direct aus Mariotte'schen Flaschen unter einem immer gleichbleibenden Ueberdrucke von wenigen Centimetern dem Zerstäuber zugeführt. Nach jeder Lösung wurde destillirtes Wasser eine Zeit lang zerstäubt, ferner das Gefäss *O* damit ausgespült, was zur Reinigung des Apparates genügte. σ ist ein Quetschhahn an dem zur Entleerung der Zerstäuberbirne dienenden Rohr.

Der Zerstäuber *N* selbst besteht (vgl. Fig. 1_a) aus einem inneren Röhrchen *C*, welches die Salzlösung, und einem weiteren äusseren *A*, welches die Luft zuführt. Dieses 12 mm weite, etwa 8 cm lange äussere Glasrohr *A* mit dem seitlichen, etwas aufgebauchten Ansatze *B* ist an einem Ende in eine feine Spitze ausgezogen, welche vorn glatt und allseitig gleichmässig abgeschliffen ist. Die etwa 0,7 mm im Durchmesser haltende feine Oeffnung muss genau kreisrund sein. Das engere, nur etwa 2 mm im Lichten haltende Röhrchen *C* ist ebenfalls in eine Spitze ausgezogen, welche sehr fein (0,2 bis 0,3 mm Durchmesser), ebenfalls sehr regelmässig abgeschnitten und namentlich in der Wandstärke sehr dünn sein muss, damit sie möglichst weit in die Spitze des umhüllenden Rohres vorgeschoben werden kann, ohne den zwischenliegenden Raum, durch den die Luft heraustritt, zu sehr zu beschränken.

Um die innere Spitze in der äusseren genau centriren und die Stellung beider gegeneinander jederzeit wieder reguliren zu können, ist die Verbindung beider Röhren nicht starr hergestellt. Das innere Röhrchen ist durch den genau

1) Von 500 g Aq. dest., welche dem Zerstäuber zugeführt wurden, fehlten nach einmaligem Durchlaufen 1,2 g. Der Process dauerte 25 Minuten, sodass 100 g Lösung etwa in 5 Minuten zerstäubt werden.

axial durchbohrten Gummistopfen *D* geschoben und wird durch diesen in der weiteren Röhre gehalten. Dieselbe ist an diesem Ende glatt abgeschliffen und trägt hier eine Messingfassung mit drei angelötheten Längsfortsätzen, welche drei zur Rohraxe senkrecht stehende Stellschrauben halten. Diese greifen über den Stöpsel über; durch gleichmässiges, sanftes Anziehen derselben kann das Röhrchen *C* in jeder Stellung festgehalten werden. Die Einschnürung an dem 2 bis 3 cm über den Stopfen hervorstehenden Ende von *C* dient zum Festbinden des Gummischlauches *P*; über *B* wird der Gummischlauch geschoben, durch den die Luft zugeführt wird. Die saugende Wirkung dieses Zerstäubers ist eine ziemlich grosse (nahezu gleich 20 cm Wasserdruck bei 150 cm Wasserdruck der zuströmenden Luft). Er kann leicht zerlegt und deshalb auch leicht und gründlich gereinigt werden; übrigens wurden bei den folgenden Versuchen die Zerstäuber immer bei dem Uebergange zu einem andere Salze ausgewechselt. Verstopfungen kamen trotz der Feinheit der Spitzen, wenn die verwendeten Lösungen vor dem Gebrauche filtrirt worden waren, nur äusserst selten vor.

Aus dem birnenförmigen Gefässe *O* gelangt die Luft, die nun reichlich mit dem Staube der Salzlösung beladen ist, in die kleinere, durch Gummistopfen aufgesetzte Kugel *R*, in welcher sich noch die grösseren Flüssigkeitstropfen niederschlagen; nur der feinste Staub gelangt mit der Luft durch den Schlauch *S* in den Brenner *T*.

Die Einrichtung dieses Brenners ist aus Fig. 1 b, wo er in vergrössertem Maassstabe dargestellt ist, leicht zu ersehen. In einem nicht zu dünnwandigen, 10 mm weiten Glasrohre *A* sind etwa in der Mitte drei Oeffnungen von 4 bis 5 mm Durchmesser O_1, O_2, O_3 (O_3 ist in der Figur nicht sichtbar) aufgeblasen. Von unten her ist durch ein Stück Kautschukschlauch *C* ein in eine 0,5 bis 0,7 mm weite Oeffnung auslaufendes und rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr *B* eingesetzt; an dem äusseren Ende ist es etwas aufgetrieben, um dem hier überzuschiebenden Gasschlauch den nöthigen Halt zu gewähren. Der andere Schenkel des Rohres muss so weit eingeschoben sein, dass seine Spitze etwas unterhalb der Oeff-

nungen des weiteren Rohres A zu stehen kommt. Um dieses letztere ist ein weiterer Glasmantel D, durch zwei Korke K_1 und K_2 gehalten, so herum gelegt, dass die 3 Oeffnungen O in dem Raume DK_1K_2 zu liegen kommen. Durch das seitlich angesetzte Rohr E tritt die Luft mit dem Salzstaube ein; durch die 3 Oeffnungen O_1 dringend, mischt sie sich dem Leuchtgase in A bei; das Gemisch kommt am oberen Ende von A zur Verbrennung. Um hier das Glas vor allzu grosser Erhitzung zu schützen, wodurch die Flamme eine gelbe (Natrium-)Färbung erhalten würde, ist das obere Ende von A mit einem kleinen, etwa nur centimeterlangen Cylinder aus dünnem Platinblech versehen. Derselbe ist an einer Stelle gefalzt und nur auf das Glasrohr aufgeschoben. Um ein Rückschlagen der Flamme selbst bei sehr vermindertem Gaszuflusse zu verhindern, wird auf die Brennerhülse ein haubenartig gebogenes Stück Platindrahtnetz (Platingaze) von 0,8 mm Maschenweite und 0,13 mm Drahtstärke gestülpt, welches in Fig. 1 angedeutet ist.

Bei geeigneter Stellung des inneren Gaszuleitungsröhrchens B und des Luftzuleitungsrohres E im äusseren Mantel gegen die Oeffnungen in A (ersteres darf nicht zu tief stehen, letzteres den Luftstrom nicht gerade gegen eine der Oeffnungen schicken), erhält man eine ganz gleichmässig brennende, vollständig reine Flamme. Mischt man der Luft nur Staub von destillirtem Wasser bei, so erkennt man in der Flamme nur das ihr eigenthümliche Swanspectrum, welches aber auch nur im unteren Theile der Flamme deutlich ist; im oberen ist es so schwach, dass man die ihm charakteristischen Banden kaum mehr sieht; die Flamme ist hier fast völlig farblos. Besonders wichtig ist, dass bei dieser Anordnung jede gelbliche Färbung der Flamme durch Natrium vermieden werden kann; freilich funktionirt der Brenner nur bei den hier angegebenen Verhältnissen seiner Theile zueinander, die durch vielfache Versuche festgestellt wurden, in befriedigender Weise. Solche einfache Brenner kann man sich leicht in grösserer Menge herstellen; im Folgenden hatte jedes Salz seinen eigenen Brenner. Dieselben können nach jedem Versuche leicht auseinander genommen

und, da alle Theile aus Glas gefertigt sind, gründlich gereinigt werden.

Auf den Brenner T (Fig. 1) ist der mit mehreren symmetrisch angeordneten Durchbohrungen versehene Kork U geschoben, welcher den Eisenblechmantel V trägt. Dieser hat 3 Oeffnungen: eine ovale W_1, nach vorn, d. h. gegen den Interferenzenapparat gerichtete, und zwei andere längere, schlitzartige an den Seiten W_2 und W_3 (letztere in der Figur nicht zu sehen). Damit die Luft nur durch den Kork U von unten her an die Flamme gelangen und nicht von der Seite her gegen die Flamme ziehen und diese dadurch deformiren konnte, war der ganze Cylinder mit einer fest anliegenden, dünnen (in der Figur angedeuteten) Glimmerplatte umwickelt. Die ovale Oeffnung blendete den für die Untersuchung geeignetsten oberen Theil aus der Flamme heraus und bedeckte den störenden, an sich intensiver gefärbten grünlichen Lichtkegel am Fusse der Flamme. Die seitlichen Schlitze dienten zur Controle der Flammenhöhe; dieselbe geschah mittelst eines an dem in Millimeter getheilten, verticalen Maassstabe X verschiebbaren Diopters Y. Als Maass der Flammenhöhe diente dabei die Höhe des inneren, ziemlich scharf begrenzten, grünbläulichen Kegels, welche mit grosser Constanz etwa 30 mm betrug. Die Messung geschah vor und nach jeder Beobachtung; dabei wurde nur destillirtes Wasser zerstäubt. Wenn Salzlösungen in der Birne O waren, so war selbst bei den schwächsten Concentrationen der Flammenmantel in der Regel so stark gefärbt, dass die Conturen des inneren Kegels nur mit Mühe wahrgenommen werden konnten.

Das Gas floss dem Brenner durch den Schlauch A' zu; der Druck in dem Wassermanometer B' betrug fast immer 22 mm. Um denselben auch bei verdunkeltem Zimmer ablesen zu können, war hinter dem Steigrohre der mit einer Theilung versehene phosphorescirende Schirm C' aufgestellt. Durch den weit durchbohrten Hahn O' konnte der Gaszufluss genügend scharf regulirt werden. Der Gasdruck war ein sehr constanter, wenn an der speciellen Verzweigung der Hauptleitung keine andere Flamme brannte. Da sich ferner

zeigte, dass selbst bei grösseren Schwankungen, als sie wirklich vorkommen konnten, das Interferenzphänomen keine wesentlichen Aenderungen erfuhr (vergl. die diesbezüglichen Versuche unter „Fehlerquellen"), so wurde auf die Anwendung eines besonderen Regulators zur Erhaltung einer constanten Zusammensetzung des zur Verbrennung gelangenden Gas-Luftgemisches verzichtet.

Von der Flamme wurde durch die Linse Z (Fig. 1) (19 cm Brennweite, 8 cm freie Oeffnung) ein Bild auf die Spaltplatte der Spaltvorrichtung E' entworfen. Der Oeffnungswinkel des den Spalt passirenden Lichtbündels betrug 11°. Die Schneiden der Spaltvorrichtung waren durch die Schraube F' verstellbar; sie konnten ziemlich weit (bis 2,2 mm) geöffnet werden, da die zur Beleuchtung herausgegriffenen Linien bei den zur Verwendung kommenden Salzen weit genug voneinander entfernt waren.

2. Salzlösungen im Fulgurator. Die Thallium- und Strontiumsalze ertheilten, wenn sie zerstäubt und in den Brenner eingeführt wurden, selbst in stark concentrirten Lösungen den Flammen keine so intensive Färbung, dass sie mit Vortheil für den vorliegenden Zweck hätten verwendet werden können. Um jedoch auch die in brechbareren Theilen des Spectrums, als die rothe Lithium- und die gelbe Natriumlinie gelegenen hellen Linien dieser Metalle in den Kreis der Beobachtungen zu ziehen, wurden die Salzlösungen in einer zweiten Versuchsreihe unter dem Einflusse der electrischen Entladungen untersucht. Dies geschah in Fulguratoren von der gewöhnlichen Form[1]), bei denen die zum Leuchten kommende Dampfmenge eine sehr constante ist. Dieselben bestehen aus einem Probierrohre, in welches unten ein Stück Platindraht eingeschmolzen ist; in dasselbe wird etwas von der Salzlösung gegossen. Von oben her wird ein anderer Platindraht dem ersteren in kurzer Entfernung gegenübergestellt. Zwischen beiden lässt man die Funken

1) Vgl. N. Lockyer, Studien zur Spectralanalyse. Deutsche Ausgabe p. 56. Brockhaus 1879; oder H. Schellen, Spectralanalyse (3. Aufl.) 1. p. 273. Braunschweig 1883.

überspringen. Damit die sich an den Glaswänden capillar emporziehende Lösung die Funkenbahn nicht verdeckt, wird über den unteren Platindraht ein kleiner, capillar durchbohrter Glasconus aufgesetzt und nur so viel Salzlösung in den Fulgurator gefüllt, dass sie sich im Innern des Glaskegels gerade noch bis zur Spitze erheben kann. Die Spitze dieses Kegels muss äusserst fein, namentlich im Glas möglichst dünn sein, damit der Funken möglichst wenig Fläche findet und nicht hin und her springen kann; ein Flackern des Lichtbogens hat ein Zucken der Interferenzstreifen zur Folge, welches das Beobachten sehr schwer macht.

In den Fulguratoren wurden untersucht: Lithium, Natrium, Thallium und Strontium; jedes Salz hatte seinen eigenen Fulgurator. Der Glanz der Linien war ein ausserordentlich grosser; dieselben neigten aber stark zum Unhomogenwerden, weshalb nur äusserst verdünnte Lösungen (bei Chlornatrium z. B. 58 g Salz auf 2 300 000 g Wasser)[1]) verwendet werden konnten. Von dem an den Electroden verdampfenden Wasser schlug sich ein nicht unbeträchtlicher Theil an den kühleren Glaswänden des Probirrohres nieder und schwächte dadurch das Licht des farbigen Funkens in erheblichem Maasse. Um dies zu verhindern, wurde der ganze Fulgurator von Zeit zu Zeit mit einem Bunsenbrenner etwas angewärmt. Es konnte ohne Spaltvorrichtung beobachtet werden; die Fulguratoren wurden direct vor dem Beleuchtungsapparat aufgestellt. Das benutzte Inductorium war ein mittlerer Ruhmkorff'scher Apparat von gewöhnlicher Construction mit Condensator; der primäre Strom wurde von einer durch einen Gasmotor in Bewegung gesetzten Gramme'schen Maschine geliefert. Ihre Tourenzahl betrug etwa 2000, und das eingeschaltete Ampèrometer schwankte um einen Ausschlag von 2 bis 3 Ampère. Eine besondere Art der Stromunterbrechung erwies sich bei diesen Versuchen

1) Es sei gleich hier bemerkt, dass alle im Folgenden gegebenen Concentrationen der Salzlösungen sich auf moleculare Mengen des in ihnen enthaltenen Metalles beziehen. Die obige Lösung ist demnach von der Concentration 1 : 100 000 (23 g Na auf 2 300 000 g Wasser).

nicht als unbedingt nöthig; sie wurde durch die Hammervorrichtung des Inductoriums besorgt.

Versuche, die Salze auch in fester Form durch Ueberspringen von Funken zur Verdampfung zu bringen, hatten nicht das gewünschte Resultat. Die Lage der Funkenbahn ist selbst dann eine zu unstäte, wenn man die Salze in die conische Ausdrehung am Ende eines nicht zu schwachen Aluminiumdrahtes, in deren Mitte ein Platindraht befestigt ist, eindrückt und dem centralen Platindrahte den anderen Poldraht gegenüberstellt.[1]) Der Funken schlägt ebenso oft nach irgend einem Punkte des Randes, als nach der Mitte, die Interferenzstreifen springen im Gesichtsfelde hin und her, wenn kein Spalt benutzt wurde. Die Einschaltung einer Projectionslinse und Spaltvorrichtung half diesem Uebelstande nur dann ab, wenn die Spaltöffnung sehr eng gemacht wurde; alsdann setzte die Erscheinung aber jedesmal aus, wenn das Bild des Funkens nicht gerade auf den Spalt fiel: das Interferenzphänomen war intermittirend, die Beobachtung sehr erschwert. Ein Spalt ohne Linse reducirte die Helligkeit zu stark und machte den Vortheil grösserer Lichtentwickelung bei dieser Methode illusorisch.

3. Gase im Entladungsrohr. Als ganz vorzügliche Lichtquellen für den vorliegenden Zweck erwiesen sich verdünnte Gase und Dämpfe im Entladungsrohr. Besonders eignete sich das Quecksilber zur Erzeugung hoher Interferenzen, dessen grüne Linie eine Lichtquelle ist, welche bei grosser Intensität eine ausserordentliche Homogenität besitzt; sie übertrifft in dieser Beziehung noch die Natriumlinien und empfiehlt sich daher als Lichtquelle bei allen Untersuchungen, bei denen man eine hohe Interferenzfähigkeit braucht.

Es wurden Entladungsröhren der verschiedensten Formen verwendet; die Röhren mit Längsdurchsicht haben den Vorzug grosser Helligkeit, da aber bei ihnen das Licht aus verschiedenen Tiefen kommt, so waren sie im vorliegenden Falle nicht direct zur Beleuchtung zu verwenden, sondern

1) Vgl. die Abbildung bei Lockyer, l. c. p. 53.

ihr capillarer Theil musste erst auf einen Spalt projicirt werden, wodurch so viel Licht wieder verloren ging, dass ihre Anwendung keine besonderen Vortheile bot. An Röhren neuerer Construction erreicht man dadurch grössere Helligkeit, dass man die Electroden klein macht, wodurch das zum Uebergange der Electricität nöthige Potential gesteigert wird. Auch mit derartig construirten Röhren wurden Versuche angestellt. Der Vortheil grosser Helligkeit war aber von dem Nachtheil begleitet, dass bei diesen Röhren das Licht der einzelnen Linien merklich unhomogener ist, weshalb bei der vorliegenden Untersuchung einer Intensitätssteigerung auf diesem Wege sehr bald Grenzen gesetzt waren. Es wurde daher den gewöhnlichen Entladungsröhren mit Aluminiumdrähten an den Electroden und der Querdurchsicht durch das capillare Stück der Vorzug gegeben; ein Spalt war dabei entbehrlich.

Die Wasserstoffröhren habe ich selbst gefüllt; das electrolytisch dargestellte Gas wurde gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Der Druck betrug bei den verschiedenen Röhren 2—6 mm. In die Quecksilberröhren war ein Ueberschuss von Quecksilber hineingebracht worden; dieselben waren vollständig luftleer gepumpt, sodass in ihnen nur ein Druck entsprechend der Dampfspannung des Quecksilbers für die augenblickliche Temperatur herrschte. Um die Dampfmenge in ihnen constant zu erhalten, musste die Temperatur der Röhre für längere Zeit auf derselben Höhe gehalten werden. Dies wurde in einem Luftbade erreicht. Ein doppelwandiger Schwarzblechkasten, der zum Schutz gegen Strahlung noch mit Asbestpappe umhüllt war, umschloss die an einem Messingträger befestigte Spectralröhre. Der Zwischenraum zwischen beiden Wänden war mit Asche gefüllt; an der Vorderwand befand sich ein schmales, mit einem Glimmerblättchen geschlossenes Fenster, welches nur das Licht des capillaren Zwischenstückes heraustreten liess. Durch einen Thermoregulator wurde die Temperatur sehr constant auf 160, 165 oder 170° C. erhalten; (160° entspricht einer Dampfspannung des Quecksilbers von 5,9 mm). Ein neben das Entladungsrohr hinabreichendes, im Kastendeckel

befestigtes Thermometer gestattete, die im Innern herrschende Temperatur abzulesen. Die Zuleitungsdrähte waren in capillare Glasröhren eingelassen, welche sich erst unmittelbar an den Electrodenkappen der Spectralröhre haubenartig erweiterten. Dadurch war für völlige Isolation gesorgt. Der ganze Kasten wurde unmittelbar vor dem Beleuchtungsapparate aufgestellt.

Um constante Resultate bei den Spectralröhren zu erhalten, war es vor allem nöthig, die Unterbrechungen des Hauptstromes möglichst gleichförmig zu machen. Hierzu diente eine Stimmgabelunterbrechung mit Quecksilbercontacten, welche nach Art der Interruptoren für physiologische Zwecke mit verdünntem Alkohol gespült wurden. Fig. 2_a und 2_b gibt die Anordnung: An dem unteren Schenkel einer horizontal liegenden, electromagnetisch anzuregenden und in der Verticalebene schwingenden Stimmgabel ist mittelst der Messinghülse *A* der etwa millimeterdicke Platindraht *B* befestigt. (In Fig. 2_a sind die beiden Schenkel der Stimmgabel, welche auf den Beschauer zulaufend zu denken sind, durch zwei übereinander liegende kleine Rechtecke angedeutet; bei Fig. 2_b, welche die Ansicht von oben gibt, konnte nur ein Stück des oberen Schenkels angedeutet werden). Durch eine Pappunterlage ist die Messinghülse und damit der Platindraht von der Stimmgabel selbst isolirt. In dem Holzklotze *C* ist das Glasgefäss *D* befestigt, das unten in ein umgebogenes weiteres Rohr *E* ausläuft und etwa in mittlerer Höhe die horizontalen, einander genau gegenüberstehenden Röhren F_1 und F_2 trägt. Durch ein Stück von weitem Gummischlauch ist die Röhre *E* mit dem vertical über ihr stehenden und an dem Brettchen *H* befestigten, trichterartig erweiterten Rohrstück *G* verbunden. Durch *G* wird so viel Quecksilber in die Vorrichtung gegossen, dass der untere Rand des Meniscus eben an die Oeffnungen der Ansatzröhren F_1 und F_2 tritt; durch Klemmen des Schlauches mittelst des Quetschhahnes *J* kann man die Höhe des Quecksilbers in *D* sehr genau reguliren. Der Draht *B* wird so gebogen, dass sein Ende die Quecksilberoberfläche gerade berührt, wenn der Stimmgabelarm, auf dem er befestigt ist,

sich in der Ruhelage befindet. An dieser Stelle findet, wenn die Stimmgabel schwingt, die Stromunterbrechung statt. Durch F_1 fliesst Alkohol zu, durch F_2 wieder ab; Zu- und Abfluss werden so abgeglichen, dass der Draht B selbst bei den grössten Elongationen nicht aus der Alkoholschicht heraustritt. Durch das seitliche Rohr K findet der Ausfluss statt, wenn durch irgend ein Versehen der Zufluss zu reichlich geworden ist, oder das Abflussrohr sich verstopft hat.

Der Strom tritt an der Klemmschraube L ein, die in leitender Verbindung mit dem in den Holzklotz C eingelassenen Quecksilbernäpfchen M steht. In das Quecksilber dieses Näpfchens taucht das linke Ende des Drahtes B tief genug ein, sodass der Contact selbst bei den grössten Stimmgabelelongationen an dieser Stelle nicht aufgehoben wird. Durch B gelangt der Strom nach D hinein, wo er unterbrochen wird; die Weiterleitung geschieht durch den Kupferdraht N, der durch G so weit in den Gummischlauch eingeführt ist, dass er mit dem in demselben befindlichen Quecksilber in leitender Verbindung steht. In dem Grundriss der Fig. 2_b ist noch der Becher O mit aufgenommen, in dem die Unterbrechung des die Stimmgabel anregenden Nebenstromes stattfindet. Derselbe wird gleichfalls gespült; der Alkohol tritt durch P_1 ein, durch P_2 aus; Q ist ein höher gelegenes, dem K entsprechendes Abflussröhrchen, welches ein Ueberfliessen des Alkohols bei event. Versehen an diesem Becher verhütet.

Der verdünnte Alkohol (1 Theil Alkohol auf 2 bis 3 Theile Wasser) wird aus grossen Mariotte'schen Flaschen durch Glasröhren zugeführt. Die Luftröhren dieser Flaschen tragen oben Hähne. Mit ihrer Hülfe, sowie durch geeignet angebrachte Quetschhähne konnte der Zu- und Abfluss der Spülflüssigkeit genau regulirt werden. Die benutzte Stimmgabel machte 64 Schwingungen in der Secunde; sie wurde durch zwei Léclanché'sche Elemente in Bewegung gesetzt.

Das Functioniren dieser Unterbrechungsvorrichtung ist ein so regelmässiges, dass die Schichtungen in den Entladungsröhren völlig unbewegt an ihrer Stelle verharren, und kein Zucken oder Schwanken in der Lichtentwickelung zu bemerken ist.

Der Hauptstrom wurde durch dieselbe Gramme'sche Maschine wie bei den Versuchen unter 2. geliefert; bei den 64 Unterbrechungen stellte sich der Strommesser auf 3 Ampère ein. Durch eine Nebenschliessung mit variablem Widerstande konnte der Hauptstrom beliebig geschwächt werden.

B. Der Beleuchtungsapparat.

In dem Beleuchtungsapparate wurde das einfallende Licht prismatisch zerlegt und parallel gemacht; letzteres aus dem oben erwähnten Grunde (vgl. p. 343). Der Gang der Strahlen lässt sich aus der schematischen Skizze (Fig. 1) erkennen. Das von dem Spalte *N*, (an dessen Stelle auch direct die Funkenbahn im Fulgurator oder das capillare Stück einer Entladungsröhre treten kann), kommende Licht geht durch den Prismensatz *G'*; durch die Linse *H'* wird auf der Hypotenusenfläche des kleinen rechtwinkligen Prismas *J'* ein Spectrum entworfen, von dem die eine oder andere Strahlengruppe, an *J'* total reflectirt, senkrecht nach unten geworfen und durch die Linse *K'* parallel gemacht wird. Senkrecht und parallel fallen die Strahlen auf die auf dem Tischchen *L'* liegende Interferenzplatte *M'* auf und erzeugen an dieser die Interferenzcurven. Das Auge *O'* accommodirt durch die Linse *K'*, die zugleich als Vergrösserungsglas dient, auf die Oberfläche *M'* und sieht hier die Interferenzstreifen. *N'* ist eine Blende, welche den in das Auge gelangenden Strahlenkegel nach Bedürfniss einzuschränken gestattet.

Die Einzelheiten der Construction ersieht man aus der perspectivischen Darstellung in Fig. 3. Der geradsichtige Prismensatz *P* besteht aus drei Prismen von 35 mm Höhe; die Dispersion betrug zwischen *A* und *H* 5°. Die kleine Projectionslinse *S* hatte 7,5 cm Brennweite und 3 cm Oeffnung; die Entfernungen von Gegenstand und dem Prisma *T* waren so gewählt, dass bei Benutzung der Spaltvorrichtung (*E'* in Fig. 1) der volle Strahlenkegel (von 11° Oeffnungswinkel) verwendet wurde. Die Dispersion war dabei genügend, um die einzelnen Farbencomplexe auf dem Prisma *T* vollständig zu trennen. So wurden die dem Eigenlichte der Leuchtgasflamme zukommenden Banden im Grüngelb und

Grün, die selbst bei dem sehr intensiven Natriumlichte störend sind, vollständig von diesem abgesondert. Bei den Lithiumsalzen ist das Mitauftreten der Natriumlinie unvermeidlich; aber auch hier wurden, wenn der Spalt nicht gar zu weit war (1,5 bis 1,8 mm), beide Linien in ihrer ganzen Breite nebeneinander gelegt.

In einzelnen Fällen wurde die Linie, welche zur Beleuchtung dienen sollte, direct an dem Prisma *T* durch Ueberhängen eines, resp. zweier schmaler Streifen von schwarzem Papier herausgeblendet; in den meisten Fällen war dies nicht nöthig: Das gesammte Spectrum wurde vertical nach unten geworfen, wobei die durch den Prismensatz *P* getrennten Strahlen verschiedener Wellenlängen weiter voneinander divergirten. Die Auswahl einer einzelnen Farbe geschah nun einfach in der folgenden Weise: Das reflectirende Prisma *T* wurde durch den Arm *U* getragen, der an dem die Hülse *H* der Projectionslinse *S* umfassenden Ringe *V* befestigt war; dieser Ring liess sich auf *H* etwas drehen, wobei das ganze von *T* nach unten reflectirte Strahlensystem um eine Horizontalaxe gedreht wurde. Dadurch war es möglich, immer einen bestimmten Strahl senkrecht auf die Interferenzplatte *B* durch die Linse *W* hindurch fallen zu lassen; derselbe wurde senkrecht reflectirt und gelangte durch die Blende *J* (an *T* vorbei) in das Auge. Da nun die Oeffnungen der Blenden bei *J* im allgemeinen sehr klein waren, so hatten die den anderen gleichzeitig auftretenden Spectrallinien zukommenden Strahlen schon zu grosse Neigungen, um noch in das Auge gelangen zu können; das Gesichtsfeld, d. h. die ganze Interferenzplatte erschien vollständig gleichförmig erleuchtet.

Die grosse Linse *W* hatte 25,7 cm Brennweite, ihre Entfernung von der Mitte des total reflectirenden Prismas *T* betrug ebensoviel; ziemlich dicht unter ihr lagen die Interferenzplatten; die Vergrösserung der für das Auge als Lupe wirkenden Linse *W* war eine zweifache.

Ausser der oben erwähnten Drehung kann man *T* auch noch um eine senkrecht zur Ebene der Zeichnung stehende Axe drehen, wodurch immer die hellsten Partien der Spec-

trallinien auf die Platte gebracht werden können. Die Helligkeit des Interferenzbildes war eine sehr grosse, weil man frei von allen absorbirenden Medien ist, und die Zahl der spiegelnden und brechenden Flächen auf ein Minimum reducirt ist. Die nachherige Schwächung des Lichtes kann daher procentisch eine grosse sein, ehe die zu beobachtende Erscheinung unter die Reizschwelle sinkt.

Alle Theile des Apparates, Prismensatz P, Projectionslinse S mit totalreflectirendem Prisma T, Sammellinse W u. s. w. waren gegeneinander verstellbar. Das Ganze wurde von der auf dem Fussbrett vertical befestigten, hohlen Messingsäule O getragen; in ihr waren die Messinghülsen N und M verschiebbar. Diese Hülsen, sowie die Arme P_1 und P_2 konnten durch Peripherieklemmung in jeder Lage festgestellt werden. Der Apparat stand völlig frei und unmittelbar auf den Steinfliesen des im Parterrestockes gelegenen Beobachtungszimmers und war dadurch völlig vor Erschütterungen geschützt.

Der ganze Beleuchtungsapparat stand in einem allseitig geschwärzten Kasten, der nur nach hinten offen war, und in den sich der Beobachter selbst hineinsetzte. In der Vorderwand war eine kreisförmige Oeffnung, durch die nur die Hülse des Prismensatzes P hinausragte; durch geschwärzte Pappschirme wurde hier jede Spur von Nebenlicht abgehalten. Der Fussboden und das Stativ des Beleuchtungsapparates war ebenfalls mit schwarzem Tuche belegt; ausserdem wurde das Zimmer völlig verfinstert. Die Hülsen waren mit schwarzem Sammetpapier ausgelegt, sämmtliche Metalltheile schwarz gebeizt.

Die Veränderung der Helligkeit des Lichtes in seiner Bahn geschah an der Stelle A, am Ende der Hülse H; hier befand sich ein (in der Zeichnung fortgelassenes) an der Säule M befestigtes geschwärztes Tischchen, in welches bei A ein senkrecht zur Strahlenrichtung verlaufender Falz eingeschnitten war. Die Absorptionsgläser waren auf kleine, geschwärzte Papprähmchen geleimt, welche in jenen Falz eingeschoben wurden. Die Papprahmen liessen nur ein centrales Lichtbündel hindurch und ersetzten da-

durch gleichzeitig eine Blende an dieser Stelle des Beleuchtungsapparates.

Die absorbirenden Gläser waren aus einer grossen Auswahl von Rauchgläsern, wie sie zu Brillen verwendet werden, ausgesucht worden. Sie zeigten nur wenig prismatische Ablenkung und waren so aufgeklebt, dass die Richtung ihrer Prismenkante horizontal verlief, wenn die Papprahmen in den Falz eingeschoben waren; dadurch konnte sich ihre prismatische Wirkung nur in einem geringen Heben oder Senken des auf das Prisma T entworfenen Spectrums äussern, eine Wirkung, die immer leicht durch die zuletzt erwähnte Drehung des Prismas T um seine Horizontalaxe wieder aufgehoben werden konnte. Auf möglichste Farbenreinheit des Rauchglases wurde bei der Auswahl der benutzten 12 Gläser vor allen Dingen gesehen; indess gelang es nicht, namentlich bei den stärker absorbirenden, rein graue, alle Farben vollkommen gleichmässig absorbirende Gläser zu erlangen; einige von den dunkelsten zeigen einen deutlichen Stich ins Bläuliche und dementsprechend im Spectrum einige verwaschene, dem blauen Cobaltglas entsprechende, allerdings nur äusserst schwach angedeutete Absorptionsbanden im Roth, Gelb und Grün. Da aber die dadurch hervorgerufenen Unterschiede im Absorptionsvermögen für verschiedene Strahlengattungen immer noch so geringe sind, dass sie die bei den folgenden Bestimmungen der Extinctionscoëfficienten unvermeidlichen Beobachtungsfehler nur um Weniges übertreffen, so wurde von ihrer speciellen Berücksichtigung Abstand genommen und die Absorptionscoëfficienten nur für eine mittlere Strahlengattung bestimmt (λ etwa gleich 560 $\mu\mu$). Die in der folgenden Tab. I neben jeder Nummer der Absorptionsgläser stehenden Zahlen drücken aus, wie viel Procente des auffallenden Lichtes durch das betreffende Glas hindurchgeht; die Brüche daneben geben angenähert an, auf welchen Bruchtheil die Intensität des auffallenden Lichtes durch die einzelnen Gläser herabgesetzt wird. Die Absorptionscoëfficienten wurden mit einem Glan'schen Spectralphotometer von Schmidt und Haensch bestimmt; als Lichtquelle diente eine Gaslampe mit Rundbrenner.

Tabelle I.

Nr. des Absorptionsglases	Extinction		Nr. des Absorptionsglases	Extinction	
1.	71,3	$\frac{1}{1,4}$	7.	10,4	$\frac{1}{9,6}$
2.	54,4	$\frac{1}{1,9}$	8.	8,4	$\frac{1}{12}$
3.	29,4	$\frac{1}{3,4}$	9.	5,7	$\frac{1}{17,5}$
4.	18,0	$\frac{1}{5,5}$	10.	4,0	$\frac{1}{25}$
5.	15,0	$\frac{1}{6,7}$	11.	2,9	$\frac{1}{34,3}$
6.	11,2	$\frac{1}{9}$	12.	2,6	$\frac{1}{38,4}$

C. Der Interferenzenapparat.

Aus dem p. 339 angegebenen Grunde wurden die Interferenzen an schwach keilförmigen Glasplatten erzeugt. Es stand mir eine Reihe von sieben solcher Platten zur Verfügung, von denen ich vier aus einer grösseren Auswahl von Planparallelgläsern ausgesucht hatte; die übrigen drei waren mit bestimmten Keilwinkeln bestellt und in der optisch-astronomischen Anstalt von C. A. Steinheil Söhne in vorzüglichster Weise geschliffen worden, wofür ich den genannten Herren hier nochmals meinen Dank sage.

Die folgende Tabelle II (p. 362) gibt die Constanten der einzelnen Platten.

Die Dicken wurden mit einem Dickenmesser von Hermann und Pfister, der die halben Hundertel Millimeter direct messen, die halben Tausendtel Millimeter aber noch bequem schätzen liess, bestimmt; die Streifenabstände sind auf den Platten bei dem Lichte der grünen Quecksilberlinie gemessen, und daraus die Keilwinkel nach der Formel:

$$\alpha'' = \frac{56,310}{n_{Hg_\alpha}} \cdot \frac{1}{\Delta^{mm}}$$

berechnet worden.

Tabelle II.

Nummer der Platte		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Dicke in mm		1,256	2,598	3,383	3,688	4,888	5,801	7,495
Mittlerer Streifenabstand im Grün ($\lambda = 546,0\ \mu\mu$) in mm		1,6	1,8	1,4	5,0	3,0	1,2	3,6
Keilwinkel in Bogensecunden		23	21	27	7	12	31	10
Brechungsexponent im (gemessen)	Roth (Li_α, $\lambda = 670,5$)	1,5168	1,5110	1,5128	1,5102	1,5129	1,5123	1,5129
	Gelb (Na_α, 589,2)	1,5198	1,5141	1,5166	1,5128	1,5166	1,5162	1,5165
	Grün Hg_α, 546,0)	1,5228	1,5167	1,5192	1,5152	1,5191	1,5190	1,5198
Dispersionsconstanten	A	1,5050	1,4998	1,4995	1,5004	1,5009	1,4995	1,4995
	B	0,5309	0,5044	0,5929	0,4424	0,5486	0,5929	0,5929
Brechungsexponent für (interpolirt)	H_α (656,2)	1,5173	1,5115	1,5133	1,5107	1,5136	1,5133	1,5133
	Tl_α (534,7)	1,5236	1,5174	1,5202	1,5159	1,5201	1,5202	1,5202
	H_β (486,1)	1,5275	1,5211	1,5246	1,5191	1,5241	1,5246	1,5246
	Sr_δ (460,4)	1,5301	1,5236	1,5274	1,5213	1,5268	1,5274	1,5274
	Hg_β (437,7)	1,5327	1,5261	1,5304	1,5235	1,5295	1,5304	1,5304
Gangunterschiede für die Linie (in Wellenlängen)	Li_α	5683	11709	15266	16614	22058	26168	33823
	H_α	5808	11969	15604	16981	22549	26756	34570
	Na_α	6479	13353	17416	18938	25164	30053	38836
	Hg_α	7006	14434	18826	20469	27200	32278	41725
	Tl_α	7158	14746	19236	20912	27792	32986	42618
	H_β	7894	16259	21220	23050	30650	36388	47013
	Sr_δ	8348	17195	22446	24372	32420	38490	49729
	Hg_β	8796	18116	23657	25673	34160	40565	52412

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten diente das Totalreflectometer von F. Kohlrausch. Direct gemessen wurden nur die Brechungsindices für Lithium-, Natrium-, und grünes Quecksilberlicht; bei dem Arbeiten mit ersterem hielt eine mit Fuchsin gefärbte Gelatineplatte die gelben Strahlen ab, bei Quecksilber konnte ein grünes Glas entbehrt werden, da sich die der grünen, weitaus am hellsten leuchtenden Linie zukommende Grenze der totalen Reflexion genügend scharf abhob. Die Platten III, VI und VII sind aus derselben Glassorte geschnitten; die grösste Abweichung der gemessenen Brechungsexponenten voneinander, welche bei diesen drei Platten vorkommt, beträgt 8 Einheiten der vierten Decimale. Von Hrn. Steinheil ist mir für die Glassorte dieser drei Platten als Brechungsexponent für die *D*-Linie der Werth 1,51604 gegeben worden, mit dem das Mittel meiner Messungen (1,5164) gut übereinstimmt.

Auf Grund der für Lithium und Quecksilber erhaltenen Zahlen wurden für die einzelnen Platten die zwei ersten Constanten A und B der Cauchy'schen Dispersionsformel berechnet; die Wellenlänge ist dabei in Zehntel Mikrons ausgedrückt. Mit Hülfe dieser Constanten wurden darauf die Brechungsexponenten der einzelnen Platten für die übrigen in der Tabelle aufgeführten Strahlengattungen berechnet; bei den Platten III, VI und VII wurde dabei das Mittel der gemessenen Werthe zu Grunde gelegt. Die Abweichungen der auf diese Weise auch für das Natrium zur Controle berechneten Brechungsindices von den gemessenen überstieg in keinem Falle 5 Einheiten der letzten Decimale; sie lagen also vollständig innerhalb der Grenze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, was die Beschränkung auf die beiden ersten Constanten der Dispersionsformel vollauf rechtfertigt.

Mit Hülfe der so gewonnenen Zahlen wurden die Gangunterschiede für die verschiedenen Lichtgattungen, welche bei den Untersuchungen zur Verwendung kamen, an den einzelnen Platten nach der Formel:

$$m = 2 \Delta n / \lambda$$

berechnet. Allen Berechnungen wurden durchweg die Huggins'schen Zahlen für die Wellenlängen zu Grunde gelegt.

Die Interferenzstreifen an den Platten waren im allgemeinen nicht völlig geradlinig, sondern auf den verschiedenen Platten verschieden schwach gekrümmt. Indessen verliefen die Interferenzcurven wenigstens in den Mitten der Platten sehr nahe aequidistant, sodass immer ein Durchmesser derselben angegeben werden konnte, welcher fast sämmtliche Streifen rechtwinkelig traf. Nach diesen Durchmessern wurden die Platten durchgeschnitten; die Schnittflächen waren eben und genau senkrecht zur Plattenoberfläche geschliffen worden. Die Facettirung der Kanten war so schmal, dass die beiden Hälften ganz dicht aneinander grenzten und die Trennungsfuge der beiden Oberflächentheile äusserst schmal war.

Die beiden Plattenhälften B (Fig. 3) waren auf das Tischchen C unter der Linse W des Beleuchtungsapparates gelegt. Damit auf beiden Hälften die Interferenzstreifen für eine bestimmte Stellung des Auges bei T gleichzeitig deutlich waren, mussten die unteren Flächen der Interferenzgläser in einer Ebene liegen. Dazu war auf das Tischchen C die matt und sehr eben geschliffene Platte D aus schwarzem Glase gekittet. Auf diese brauchten die Gläser nach sorgfältiger Reinigung nur eine Zeit lang aufgerieben zu werden, um ein vollständiges Aufliegen und damit ein genaues Entsprechen der Unterflächen herbeizuführen. Das Tischchen C mit der Platte D wurde mittelst dreier Fussschrauben genau justirt. Die Fussplatten dieser Schrauben waren auf eine Spiegelglasplatte G_1 aufgekittet, welche sich über eine andere, ebenfalls sehr eben geschliffene Glasplatte G_2 sich selbst parallel hinverschieben liess; dadurch wurde es ermöglicht, die Interferenzplatten an andere Stellen des auffallenden Lichtbündels zu bringen, ohne ihre Neigung gegen dieses zu ändern, was bei der Einstellung von Wichtigkeit war.

Um bei den einzelnen Plattenhälften die Richtung der Verjüngung festzustellen und die zusammengehörigen Plattenhälften so aneinander zu legen, dass die Keilverjüngungen nach entgegengesetzten Seiten gerichtet waren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Die Verbindungslinie zweier von den Fussschrauben des Tischchens C wurde der Längs-

richtung des auf der Interferenzplatte *B* entworfenen Spectrums parallel gestellt; die Platte *B* wurde so aufgelegt, dass ihre Schnittlinie senkrecht zu dieser Verbindungslinie verlief; die unmittelbar aneinander liegenden Theile beider Plattenhälften waren dann mit derselben homogenen Lichtgattung beleuchtet. Waren Interferenzstreifen deutlich zu sehen, und wurde an der dritten Fussschraube gedreht, so schoben sich die Interferenzstreifen hin und her, und zwar in entgegengesetztem Sinne, wenn die beiden keilförmigen Hälften gegeneinander lagen, weil dann durch dieselbe Drehung auf der einen Seite dünnere, auf der anderen dickere Plattenstellen in den Weg der in das Auge gelangenden Strahlen gebracht wurden. War der Sinn der Keilförmigkeit für ein Plattenpaar einmal bestimmt worden, so wurde er an demselben durch geeignete Zeichen markirt. Bei den Beobachtungen wurde ferner in derselben Weise durch Drehen an einer Fussschraube irgend ein Streifen der einen Hälfte mit einem benachbarten der anderen Hälfte zur genauen Coincidenz gebracht.

Der ganze Interferenzenapparat ruhte auf einem dreibeinigen, festen Holzschemel *F*, der auf dem Fussbrett des Beleuchtungsapparates befestigt war.

Schliesslich war es noch nöthig, dem Auge eine feste Stellung zu geben. Zu dem Zwecke war oberhalb *T* eine Revolverblende mit Echappement *J* angebracht, die durch einen Arm vermittelst der Schraube *H* an den Ring *V* befestigt war. Von den sechs Oeffnungen der Blende hatte die grösste 2,6 mm, die kleinste 0,3 mm im Durchmesser. Für die einzelnen Oeffnungen waren die Durchmesser von folgender Grösse:

Blende Nr. 1 : 2,6 mm
" " 2 : 2,1 "
" " 3 : 1,6 "
" " 4 : 1,2 "
" " 5 : 0,7 "
" " 6 : 0,3 "

Durch die kleinen Blendenöffnungen wurde zugleich der benutzte Lichtkegel in solchem Maasse verengert, wie es

nöthig ist, wenn man bei sehr grossen Gangunterschieden noch deutliche Interferenzbilder erhalten will (siehe oben p. 343). —

Bei den schliesslichen Bestimmungen wurde immer von Dunkel zu Hell beobachtet, d. h. bei verdunkeltem Gesichtsfelde wurde ein Streifen, der mit einem entsprechenden coincidirte, aufgesucht, oder diese Coincidenz wurde durch Drehen an den Fussschrauben herbeigeführt; der Streifen wurde sodann durch Auflegen von schwarzen Papierstreifen herausgeblendet, und hierauf das Absorptionsglas weggenommen; zur Controle wurde wieder verdunkelt und diese Operation mehrfach wiederholt.

Fehlerquellen.

Ehe zu den eigentlichen Messungen geschritten werden konnte, wurden die eventuellen Fehlerquellen des Apparates durch eine umfangreiche Voruntersuchung aufgesucht, und ihr Einfluss auf die zu beobachtenden Grössen festgestellt. Die ganze Versuchsanordnung war so zu treffen, dass durch die unvermeidlichen Schwankungen der Versuchsbedingungen in den einzelnen Theilen keine Streifenverschiebung herbeigeführt wurde.

Streifenverschiebungen können unabhängig von einer Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des die Interferenzplatten durchsetzenden Lichtes erstens durch Vorgänge im Beleuchtungsapparate, zweitens durch Vorgänge an den Lichtquellen zu Stande kommen.

Im Beleuchtungsapparate ruft jede Aenderung der Plattenneigung gegen das auffallende Lichtbündel eine Streifenverschiebung hervor; die Verschiebung kann freilich nur bei Anwendung der grössten Blendenöffnungen eine beträchtliche werden oder dann, wenn das Auge ohne Blende mit seiner vollen Pupillenöffnung den Strahlenkegel aufnimmt. Bei engen Blenden trifft schon bei sehr geringen Abweichungen der Interferenzplatten von der Senkrechtlage gegen das auffallende Strahlenbündel das reflectirte Bündel überhaupt nicht mehr die Blendenöffnung.

Wurde an dem Apparate nichts verstellt, so zeigte sich

auch während des Beobachtens keine Verschiebung; es zeigt dies, dass die Körperwärme des Beobachters auf die Fussschrauben des Interferenztischchens nicht in einer Weise einwirkte, welche eine selbständige Verschiebung zur Folge gehabt hätte; es wurde daher von besonderen Vorkehrungen zur Constanterhaltung der Temperatur Abstand genommen.

Eine Streifenverschiebung tritt ferner ein, wenn man das Auge bewegt. Dies hat seinen Grund darin, dass das Prisma *T* (Fig. 3) nicht unendlich klein, und das hier auftretende Spectrum von endlicher Breite ist; dadurch kommen neben den wirklich parallelen Strahlen noch solche von schwacher Convergenz und Divergenz auf die Platten bei *B*, es gibt also eine grössere Anzahl von Punkten in der Nähe der Blendenöffnung bei *J*, nach denen Strahlen hin reflectirt werden. Von jedem derselben aus erblickt demnach das Auge, auf die Platte durch die Linse *W* hinsehend, Interferenzstreifen. Für jeden Punkt ist aber die Neigung, unter der die Strahlen die Platte passirt haben, eine verschiedene, darum auch die in Betracht kommende Dicke und damit der Gangunterschied. Die hierdurch an einem Plattenort hervorgerufene scheinbare Verschiebung ist eine sehr bedeutende, wenn das Auge sich frei bewegt, sie wird aber schon durch die weitesten Blendenöffnungen so sehr beschränkt, dass sie bei den kleineren Gangunterschieden überhaupt nicht, bei den grösseren kaum bemerklich ist. Für jeden Gangunterschied gibt es aber eine gewisse Blendenöffnung, welche die Augenbewegung vollständig unschädlich macht. Schaltet man diese ein und klemmt die Blende mit der Klemmschraube *H* an den Beleuchtungsapparat fest, so ist auch diese Fehlerquelle vollkommen eliminirt.

Um sich von der Stabilität des Ganzen auch für längere Dauer zu überzeugen, wurde bei einer bestimmten Platte ein Streifen genau auf einen der anderen Hälfte eingestellt und beide mit ihrer unmittelbaren Umgebung aus dem ganzen Interferenzbilde durch aufgelegte Streifen aus schwarzem Carton herausgeblendet. Nun wurde der Apparat sich selbst überlassen. Nach geraumer Zeit konnte man sich überzeugen, dass die beiden Streifen noch genau in ihrer gegen-

seitigen Verlängerung lagen, inzwischen also keine merkliche Aenderung in der Aufstellung vorgefallen war. Selbst heftige Gehbewegungen im Zimmer, sogar ein Anstossen an den den Beleuchtungsapparat unmittelbar umgebenden Dunkelkasten hatten keinen störenden Einfluss.

Bezüglich der prismatischen Gestalt der Absorptionsgläser war schon oben bemerkt worden, dass die Gläser so in den Gang der Lichtstrahlen gebracht wurden, dass die Richtung ihrer Prismenkante parallel zu den Kanten des totalreflectirenden Prismas T (Fig. 3) und senkrecht zu den Kanten des Prismensatzes P lag. Davon, dass bei dieser Lage ihr Ein- und Ausschalten keinen Einfluss auf die Streifenlage hatte, überzeugte ich mich dadurch, dass ich eine viel dickere und bei weitem stärker prismatische, aber ungeschwärzte Glasplatte an der Stelle einschaltete, wo sonst die Absorptionsgläser eingeschoben wurden. Der Keilwinkel derselben betrug etwa 9 Bogenminuten; dies war etwa doppelt soviel, als das am meisten prismatische Absorptionsglas aufzuweisen hatte. Wenn die brechende Kante dieses prismatischen Glases vertical stand, machte sich die durch sie herbeigeführte Ablenkung der Strahlen dadurch bemerklich, dass das Licht nur unvollständig auf die Interferenzplatten gelangte; ein Theil desselben fiel neben dieselbe. Dieser störende Einfluss verminderte sich in dem Maasse, als sich die Prismenkante des Glases der Horizontalen näherte; sie verschwand völlig, wenn dieselbe genau horizontal lag; also war nicht zu befürchten, dass aus der primatischen Gestalt der auf die Papprahmen in der geeigneten Stellung befestigten Absorptionsgläser Störungen entstanden.

Was die Vorgänge in den Lichtquellen betrifft, welche eine Verschiebung möglicher Weise selbstthätig hätten hervorbringen können, so ist zunächst bei den Flammen die Art der Verbrennung unvermeidlichen Schwankungen unterworfen. Weder der Gasdruck, noch der Druck der zugeführten Luft ist absolut constant zu erhalten. Ob Schwankungen dieser beiden Factoren innerhalb der Versuchsgrenzen einen Einfluss haben können oder nicht, wurde durch directe Versuche entschieden. Als ein Streifen zur Coincidenz ge-

bracht und in der vorhin erwähnten Art ausgeblendet worden war, wurde der Gasdruck von der normalen Höhe von 22 mm Wasserdruck, auf der er sich mit grosser Constanz erhielt, auf 17 mm verkleinert. Die Flammenhöhe wurde dadurch stark herabgesetzt, und da der Luftzutritt nicht vermindert wurde, so fing die Flamme an zu prasseln und zu zucken. Nichtsdestoweniger war der Streifen noch völlig an seinem Platze. Bei weiterer Verminderung des Gaszuflusses verlor die Flamme so sehr an Leuchtkraft, dass der Streifen nicht mehr sichtbar war. Die unvermeidlichen geringen Schwankungen des Gasdruckes, welche vorkamen, haben also sicher erst recht keinen merklichen Einfluss.

In ähnlicher Weise wurde bei einer anderen Versuchsreihe der Druck der Luft erheblich stärker herabgesetzt, als es bei den Messungen der Fall war. Mit dem Luftdruck, der bei den Messungen selbst nur um wenige Centimeter um 147 cm Wassersäule (= 10,8 cm Quecksilber) schwankte, wurde successiv bis auf 86 cm Wasser = 6,3 cm Quecksilber hinabgegangen; eine Streifenverschiebung war nicht bemerkbar. Bei dieser Druckhöhe, die beinahe die Hälfte der normalen betrug, musste abgebrochen werden, weil die weiss leuchtenden Striemen, welche als Zeichen unvollständiger Verbrennung an der Flammenspitze sichtbar wurden, sich bis in die benutzten, durch das ovale Fenster W_1 (Fig. 1) ausgeblendeten Theile herab zu erstrecken begannen; über die Interferenzplatten breitete sich dadurch ein continuirliches Spectrum aus und überdeckte die Streifen.

Endlich wurden verschiedene mal sowohl Luft- wie Gasdruck geändert und dadurch bei demselben äusseren Charakter der Flammen verschiedene Flammenhöhen in ihrem Verhalten gegeneinander verglichen. Die Grenzen, innerhalb deren diese Aenderungen der Flammenhöhen stattgefunden haben, liegen zwischen 35 und 23 mm (Höhe des inneren blauen Kegels). Auch bei diesen Versuchen zeigten die Interferenzstreifen eine vollkommene Constanz ihrer Lage.

Bei der Lichterzeugung durch electrische Entladungen wurde die Art der Lichtentwickelung abgeändert:

1. durch Intensitätsänderungen im primären Strome des

Inductoriums; dazu wurde ein Nebenschluss mit wechselndem Widerstande gebildet;

2. durch Aenderungen der bei den einzelnen Entladungen übergehenden Electricitätsmengen durch Ein- und Ausschalten einer grossen Leydener Flasche, die durch den inducirten Strom geladen wurde, und die sich dann durch die Geissler'sche Röhre entlud;

3. durch Ein- und Ausschalten von Funkenstrecken von 0,6 bis 6,8 mm Länge;

4. dadurch, dass der Unterbrecher gespült und nicht gespült wurde, oder ganz ohne Zwischenschicht von Alkohol funktionirte.

Durch diese Abänderungen wurde die Helligkeit in so weiten Graden geändert, als überhaupt möglich war; eine obere Grenze ist dadurch gegeben, dass bei allzu grosser Steigerung der Helligkeit der leuchtenden Gase, z. B. bei Einschaltung von Condensatoren, die Linien sich stark verbreitern und dadurch so unhomogen werden, dass hohe Gangunterschiede nicht mehr Anwendung finden können. Die untere Grenze erreichte man bei derjenigen Schwächung, bei welcher Streifen nicht mehr erkannt werden konnten. Es wurden also auch hier die das Leuchten bestimmenden Momente in so weiten Grenzen variirt, als die Interferenzerscheinungen überhaupt zuliessen, und doch ist niemals auch nur eine Spur von Streifenverschiebung bemerkt worden.

Die hier eingeschlagene Beobachtungsmethode zeigte daher in allen ihren Theilen eine hinreichend grosse Constanz der Bedingungen, unter denen die Beobachtungen stattfinden konnten. Erst nachdem man sich darüber vergewissert hatte, wurde zu diesen selbst übergegangen, d. h. es wurde die Lichtentwickelung möglichst constant erhalten und die Intensität des Lichtes in seiner Bahn verändert.

Beobachtungen.

Schon Vorversuche hatten gezeigt, dass bei einer Aenderung der Helligkeit des auffallenden Lichtes keine Streifenverschiebung erfolgt, dass also die Wellenlänge unabhängig von der Helligkeit ist. Durch die definitiven Beobachtungen

sollte nun festgestellt werden, innerhalb welcher Grenzen die Constanz der Wellenlänge nachweisbar ist. Dazu wurde zunächst für jede der einzelnen Lichtarten die dickste Platte ausgesucht, welche bei grösstmöglichem Gangunterschiede gerade noch so deutliche Streifen zeigte, dass dieselben auch bei einer grossen Verdunkelung des Gesichtsfeldes noch wahrnehmbar waren. Bei Anwendung der Flammen war die Wahl der Verbindung des in Frage kommenden Metalls nicht ohne Bedeutung; ferner musste durch Versuche diejenige Concentration der Salzlösung ermittelt werden, welche bei hinreichender Helligkeit das homogenste Licht gab. Endlich wurde das eben noch anwendbare Absorptionsglas für jeden einzelnen Fall durch Probiren ermittelt.

Jeder dieser einzelnen Versuche hatte schon an sich für die hier zu lösende Frage eine directe Bedeutung, weil bei jedem die Constanz der Streifenlage constatirt wurde. Indessen ist die Zahl der einzelnen Messungen zu gross, um sie hier sämmtlich mitzutheilen. Im Folgenden werden nach den Lichtgattungen geordnet nur die oberen Grenzen der Gangunterschiede und der dabei noch vorgenommenen Lichtschwächungen angegeben werden.

1. Natrium. Bei dem Natrium konnte infolge der Uebereinanderlagerung der zwei Interferenzsysteme, welche die beiden Linien für sich erzeugen, die Erscheinung schon bei gewissen niedrigen Gangunterschieden[1]) schwierig und undeutlich werden, während sie bei höheren wieder deutlich ist. Da man bei der Verwendung von Glasplatten an bestimmte, gerade vorhandene Dicken und damit an gewisse Gangunterschiede gebunden ist, so lieferten einige relativ dünne von den disponiblen Platten keine Interferenzstreifen mehr. Dieser Uebelstand traf auch die Platten VI und VII, ich konnte daher nur bis Platte V, d. h. bis zu 25 000 Wellenlängen Gangunterschied aufsteigen, wiewohl das erhaltene Licht noch bei 50 000 bis 60 000 Undulationen Gangunterschied Interferenzstreifen zeigte, wovon ich mich durch andere Versuchs-

1) Vgl. Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) **66.** p. 429. 1862.

reihen überzeugte. Ausgezeichnet scharf waren die Streifen bei Platte II zu sehen, weniger gut auf Platte I und III.

Von den untersuchten Salzen NaCl, $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaHCO_3$ und $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ gab das letztere das homogenste Licht; dagegen zeichnete sich das Chlorid durch die grösste Lichtmenge aus und gab bei schwachen Concentrationen genügend reine Interferenzbilder bei dem höchsten der verwendeten Gangunterschiede. Dasselbe wurde daher vorwiegend angewendet; die Concentrationen waren 1:10 000, 1:50 000 und 1:100 000. Bei diesen schwachen Salzlösungen war die Flamme noch deutlich gefärbt, die Streifen an Platte V sehr scharf und deutlich. Sie waren hier auch bei viel stärkeren Concentrationen (1:1000, ja sogar bei 1:500) noch zu sehen, wo das Licht sehr hell, aber auch sehr unhomogen ist; die Streifen waren daher verwaschen, und die schwächeren Concentrationen wurden vorgezogen. Im Fulgurator war das Licht der verdampfenden Natriumsalze zwar ein sehr intensives, aber die Homogenität war so stark vermindert, dass Streifen nur bei den geringsten Gangunterschieden sichtbar waren; es wurden darum für dieses Metall die Flammen ausschliesslich verwendet.

Die Versuche wurden an den Platten I, II, III und V angestellt und ergaben u. a. folgende Werthe:

NaCl: Platte V; Concentration 1:10 000; Flammenhöhe 29 mm; Spaltbreite 2,2 mm. Blendenöffnung Nr. 4, Absorptionsgläser Nr. 6, 7, 9, endlich auch 10 (Abschwächung bis auf $^1/_{25}$).

NaCl: Platte V; Concentration 1:50 000; Flammenhöhe 35 mm; Spaltbreite 2,2 mm; Blende Nr. 3, Gesichtsfeld noch ziemlich hell. Absorptionsglas Nr. 7 (Abschwächung bis auf $^1/_{10}$).

NaCl: Platte V; Concentration 1:50 000; Flammenhöhe vor der Untersuchung 31, nach derselben 30 mm; Spaltbreite 2,1 mm, Blendenöffnung Nr. 3, Absorptionsgläser Nr. 6, 7 und 8, letzteres schwer zu verwenden (maximale Abschwächung $^1/_{12}$).

$NaHCO_3$: Platte V; Concentration 1:5000; Flammenhöhe 34 mm; Spaltbreite 2,0 mm; Blende Nr. 2. Streifen sehr

scharf. Absorptionsgläser bis Nr. 11 verwendbar (Abschwächung $^1/_{34}$).

In keinem Falle trat eine Verschiebung ein: bei dem Lichte der Natriumlinien ändert eine Abschwächung bis auf 3 Proc. die mittlere Wellenlänge noch nicht um $1/20 \times 25\,000 = 1/500\,000$ ihres eigenen Betrages.

2. Lithium. In dem Lichte der rothen Lithiumlinie konnte man bei den Platten I und II deutliche Interferenzstreifen sehen; bei Platte III war dies schwierig, bei Platte IV waren Streifen nur angedeutet. Dabei wurde das Chlorid ausschliesslich, und zwar in den Concentrationen 1:100, 1:300, 1:500 und 1:1000 verwendet. Das Mitauftreten der Natriumlinie, das sich nicht vermeiden lässt, erschwerte die Beobachtung einigermassen; doch waren bei 1,4 mm weiter Spaltbreite beide Linien auf dem totalreflectirenden Prisma so weit getrennt, dass die Anwendung einer gefärbten Gelatineplatte zur Eliminirung des gelben Lichtes nicht nöthig war. Die Beobachtungen bei dem Lithiumlicht waren dadurch sehr erschwert, dass das Auge für Strahlen von so geringer Brechbarkeit sehr unempfindlich ist.

Folgendes ist ein Auszug aus den Beobachtungen:

LiCl: Platte Nr. II; Concentration 1:500; Flammenhöhe 30 mm; Spaltbreite 1,4 mm; Blendenöffnung Nr. 2. Absorptionsglas Nr. 6 kaum mehr anzuwenden. (Schwächung auf $^1/_9$).

Platte Nr. III; Blende Nr. 3; alles Uebrige wie oben. Absorptionsglas Nr. 5. (Abschwächung $^1/_7$).

LiCl: Platte Nr. II; Concentration 1:100; Blende Nr. 2; Flammenhöhe und Spaltbreite wie oben. Absorptionsgläser Nr. 4, 5 und 6 (Schwächung bis auf $^1/_9$).

LiCl: Platte Nr. II; Concentration 1:1000. Das Uebrige wie oben. Streifen noch deutlich; Absorptionsglas Nr. 6 ($^1/_9$) verwendbar. Bei Platte III Streifen schon ziemlich schwach.

LiCl: Platte II; Concentration 1:100; Helligkeit sehr gross. Blende Nr. 1; Absorptionsglas Nr. 8 ($^1/_{12}$) noch anwendbar. Bei Platte III Streifen noch gut, aber Verdun-

kelung schwer; Absorptionsglas Nr. 6 ($^1/_9$) kaum mehr anwendbar.

Ein anderer Beobachtungstag ergab unter gleichen äusseren Bedingungen bei der Concentration 1 : 100: Absorptionsglas Nr. 8 bei Platte II noch ohne Schwierigkeit anwendbar; es konnte sogar noch mit der Combination 1 und 6 (Abschwächung bis auf $^1/_{13}$) gearbeitet werden. Bei Platte Nr. III, Blende Nr. 3 konnte noch bis Absorptionsglas Nr. 7 (Schwächung $^1/_{10}$) gegangen werden.

Niemals war eine Verschiebung bemerkbar.

Wie man sieht, weichen die Grenzen, bis zu denen man mit der Abschwächung in den einzelnen Fällen gelangte, bei den einzelnen Reihen, die an verschiedenen Beobachtungstagen angestellt wurden, etwas voneinander ab. Dies ist nicht zu verwundern, da die so sehr wechselnde grössere oder geringere Empfindlichkeit des Auges bei diesen schwierigen Beobachtungen sehr wesentlich ins Gewicht fällt. Auch lässt sich bei den Beobachtungen der Einfluss einer gewissen Uebung nicht verkennen, die sich das Auge allmählich aneignet, selbst bei ungewöhnlichen Beleuchtungen allmählich deutlicher zu sehen.

Ausser diesen mit der Flamme angestellten Versuchen wurde Lithium noch im Fulgurator untersucht; das benutzte Lithiumsalz ($LiCl$) war durch Auflösen in Aether von dem stark verunreinigenden $NaCl$ möglichst befreit worden.

Bei Anwendung von Platte II und Blendenöffnung Nr. 1 konnte noch bis auf $^1/_9$ geschwächt werden, ohne dass die Streifen gänzlich unsichtbar wurden; eine Verschiebung wurde dabei ebensowenig wie in den anderen Fällen beobachtet.

Auf Grund der obigen Beobachtungen kommt man zu dem Schlusse, dass man das rothe Lithiumlicht bei 15000 Wellenlängen Gangunterschied bis auf $^1/_{10}$ des anfänglichen Betrages abschwächen kann, ohne eine Streifenverschiebung zu bemerken. Ist auch hier unter den schwierigeren Versuchsbedingungen eine Verschiebung um $^1/_{20}$ Streifenbreite noch bemerkbar, so ist bei der angegebenen Lichtschwächung der Bereich einer möglichen Wellenlängenänderung unter der Grenze von $^1/_{300000}$ einer Wellenlänge zu suchen.

3. Strontium. In den Spectren der Strontiumsalze, wie man sie sehr hell in dem Fulgurator bei nicht zu schwachen Concentrationen der Lösungen (im Folgenden wurde 1 : 100 für $SrCl_2$ angewendet) erhält, gehört die Linie Sr_δ ($\lambda = 460{,}4\ \mu\mu$) dem Metalle an. Sie allein hat den Charakter einer Metalllinie, sie ist scharf, homogen, und ihr Licht bis zu hohen Gangunterschieden interferenzfähig, während die anderen Linien mehr oder weniger breite und verwaschene Banden sind, indem sie Verbindungsspectren darstellen, welche natürlich keine hohen Interferenzen geben. Die blaue Strontiumlinie konnte trotz der geringen Empfindlichkeit des Auges für die Strahlengattungen ihrer Brechbarkeit für die vorliegenden Zwecke benutzt werden.

Auf Platte II gab das Licht dieser Linie bei Blende 3 sehr scharfe Streifen, die freilich sehr nahe aneinander lagen. Trotzdem konnte man sie noch erkennen, wenn die ursprüngliche Helligkeit durch das Absorptionsglas Nr. 6 auf $^1/_9$ herabgesetzt wurde. Bei der Platte I kam man ebensoweit.

Absolute Constanz der Streifenlage bis zum völligen Verschwinden wurde auch hier constatirt, was auf eine Unveränderlichkeit der Wellenlänge bis auf $^1/_{340\,000}$ schliessen lässt, vorausgesetzt, dass man auch hier $^1/_{20}$ Streifenabstand unterscheiden kann.

4. Thallium. Sowohl TlCl als Tl_2SO_4 und $TlNO_3$, letzteres sogar in ziemlich concentrirten Lösungen (1 : 50), ertheilten den Flammen bei der Zerstäubungsmethode nur eine verhältnissmässig schwache Färbung. Dagegen konnten sie im Fulgurator untersucht werden; die Helligkeit der grünen Linie war hier eine ausserordentlich grosse. Dabei war das Licht noch verhältnissmässig sehr homogen, und da das Auge gerade für Grün am empfindlichsten ist, so eigneten sich die Thalliumsalze bei dieser Form der Lichtentwickelung ganz vorwiegend für den vorliegenden Zweck.

$TlNO_3$: Platte Nr. VII; Concentration 1 : 1000; Blende 2. Absorptionsgläser Nr. 7, 8 und 9.

Dasselbe; Concentration 1 : 50; Blende 4. Absorptionsglas Nr. 9, mitunter sogar Nr. 10 noch anwendbar.

Eine Verminderung der Helligkeit bis auf $^1/_{18}$ oder $^1/_{20}$ hat die Wellenlänge also noch nicht um $^1/_{860\,000}$ geändert.

5. Wasserstoff. Die rothe Wasserstofflinie gab bei einigen Spectralröhren an allen Platten bis Nr. IV deutliche Interferenzstreifen; bei einer konnte noch Platte V benutzt werden. Die höchste Verdunkelung, die bei Platte IV (Blende 2) angewendet werden konnte, war die von Absorptionsglas Nr. 11 ($^1/_{34}$); bei Platte V (Blende 4) konnte Nr. 8, sogar, wenn auch mit geringerem Grade von Sicherheit, Nr. 9 noch angewendet werden ($^1/_{12}$, resp. $^1/_{18}$).

Demnach wurde für die rothe Wasserstofflinie die Constanz der Wellenlänge bis auf $^1/_{340\,000}$ bei Abschwächung bis auf $^1/_{34}$, und bis auf $^1/_{460\,000}$ der Wellenlänge bei Abschwächung bis auf $^1/_{12}$, resp. $^1/_{18}$ festgestellt.

Die grünblaue Wasserstofflinie H_β gab bei Platte IV noch Streifen; dieselben waren aber sehr schwach und vertrugen keine erhebliche Verdunkelung mehr; bei Platte III waren die Streifen recht deutlich, doch waren Messungen durch den geringen Abstand der Streifen voneinander sehr erschwert. Bei Platte II (Blende 2) wurde noch das Absorptionsglas Nr. 7 mit Erfolg angewendet.

Es folgt daraus für diese Lichtgattung eine Constanz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bis auf $^1/_{320\,000}$ bei einer Helligkeitsvariation, welche fast bis auf $^1/_{10}$ der ursprünglichen Helligkeit herabging.

6. Quecksilber. Alle bisherigen Resultate werden an Sicherheit und Bedeutung durch die bei der grünen Quecksilberlinie erhaltenen übertroffen. Bei den 42000 Wellenlängen Gangunterschied, welche die Platte VII bei dieser Lichtgattung lieferte, war die Helligkeit des Interferenzbildes eine fast blendende; die Abschwächung des Lichtes, welche man vornehmen konnte, daher eine sehr bedeutende. Dabei betrug die Temperatur des Luftbades bei den verschiedenen Versuchen 160 bis 170°, die Spannung der Quecksilberdämpfe im Entladungsrohre also 5,9 bis 8,1 mm. Um scharfe Bilder zu bekommen, wurde immer die engste Blendenöffnung (Nr. 6) gewählt.

Zur Verminderung der Helligkeit bis zu der Grenze der Sichtbarkeit reichten die einfachen Absorptionsgläser (selbst das dunkelste, Nr. 12, welches jede auffallende Helligkeit auf $^1/_{38}$ herabsetzte) noch nicht aus; es wurden Combinationen von zweien benutzt. So wurden Nr. 12 und 3 combinirt, einmal sogar Nr. 12 mit Nr. 5. In diesem letzten Falle betrug die Helligkeit des Gesammtlichtes nur noch $^1/_{250}$ der ursprünglichen; nichtsdestoweniger lagen die Streifen noch deutlich wahrnehmbar an ihrer ursprünglichen Stelle, was die Unveränderlichkeit der Wellenlänge bis auf $^1/_{840\,000}$ des eigenen Betrages innerhalb der Intensitätsgrenzen 1 und $^1/_{250}$ beweist.

Ausser der grünen ist die blaue Quecksilberlinie Hg_β in hohem Grade interferenzfähig; freilich setzt hier die Unempfindlichkeit des Auges für die kürzeren Wellenlängen der Abschwächung des auffallenden Lichtes sehr bald Grenzen. Bei Platte IV konnte mit der Absorption bis zu der von Glas Nr. 7 fortgeschritten werden. Für Hg_β steht also die Unveränderlichkeit der Wellenlänge bis $^1/_{520\,000}$ fest bei Intensitäten zwischen 1 und ca. $^1/_{10}$.

In dem Abschnitte Fehlerquellen haben wir nachgewiesen, dass unter den überhaupt vorhandenen Veränderungen der Versuchsbedingungen unabhängig von der Intensität des Lichtes keine solchen sind, welche eine Verschiebung der Streifen hervorrufen könnten. Die mitgetheilten Versuche beweisen also innerhalb der angegebenen Grenzen die Unabhängigkeit der Wellenlänge von der Helligkeit.

In der folgenden Tabelle sind die acht einfachen Lichtgattungen, für welche diese Unabhängigkeit nachgewiesen worden ist, nochmals übersichtlich zusammengestellt mit Angabe der Grenzen, innerhalb deren die Helligkeitsänderungen vorgenommen wurden, und des Grades der Genauigkeit, bis zu dem die Unabhängigkeit festgestellt worden ist; die obere Grenze, d. h. die unverminderte Helligkeit der betreffenden Lichtart, ist dabei immer gleich 1 gesetzt zu denken.

Tabelle III.

Lichtgattung	Die Helligkeit wurde herabgesetzt bis auf	Dabei ist nachgewiesen die Constanz der Wellenlänge bis auf		Dabei ist nachgewiesen die Constanz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bis auf
Li_α	$^1/_{10}$	$^1/_{300000}$	des eigenen Betrages	1,0 km
H_α	$^1/_{34}$	$^1/_{340000}$	"	0,9 "
Na_α	$^1/_{54}$	$^1/_{500000}$	"	0,6 "
Hg_α	$^1/_{250}$	$^1/_{840000}$	"	0,4 "
Tl_α	$^1/_{20}$	$^1/_{860000}$	"	0,3 "
H_β	$^1/_{10}$	$^1/_{320000}$	"	1,0 "
Sr_δ	$^1/_{9}$	$^1/_{340000}$	"	0,9 "
Hg_β	$^1/_{10}$	$^1/_{520000}$	"	0,6 "

Das Resultat der Beobachtungen lautet also:

Die Wellenlänge und damit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ist fast bis auf ein Milliontel genau unabhängig von seiner Intensität, wenn diese zwischen den Werthen 1 und 250 variirt.

Die hier mitgetheilten Zahlenwerthe dürften die obere Grenze der mit der benutzten Methode erreichbaren Genauigkeit darstellen. Denn um hohe Gangunterschiede zu erhalten, muss man möglichst homogenes Licht verwenden; dieses ist aber nur möglich, wenn man den Spielraum, innerhalb dessen die Helligkeit verändert wird, verhältnissmässig eng begrenzt. Durch sorgsames Ausprobiren habe ich die von beiden Factoren bedingten Grenzen möglichst weit hinaus zu schieben gesucht.

Der obige Satz wurde für die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Lichtintensitäten experimentell bewiesen; berücksichtigt man die Verschiedenartigkeit der Lichtarten, der Lichtentwickelung und der Ausgangsintensitäten, und nimmt man hinzu, dass die grossen Helligkeiten in der Sonne die Coincidenzen der Fraunhofer'schen Linien mit den Linien unserer irdischen Lichtquellen selbst bei den grössten Dispersionen nicht aufheben, so ist der Schluss berechtigt, dass der aufgestellte Satz innerhalb der überhaupt vorkommenden Helligkeitsgrenzen ganz allgemein gilt.

J. J. Müller hat, wie oben erwähnt, ein von dem obigen abweichendes Resultat gefunden. Seine Versuche sind nach

zwei Methoden angestellt worden: erstens mit Hülfe der Fizeau'schen Curven gleicher Dicke bei hohen Gangunterschieden in einer der hier gegebenen ähnlichen Anordnung, und zweitens mit Hülfe der Fraunhofer'schen Minima II. Klasse. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe sind von F. Lippich nachgeprüft worden und haben sich ebenfalls nicht bestätigt; es zeigte sich, dass die Wellenlänge bei den verschiedenen Helligkeiten, „selbst in zweiter Näherung die bereits Hunderte von Milliontheilen einer Wellenlänge berücksichtigt", constant ist. Aus den mitgetheilten Angaben lässt sich nicht ersehen, worin der Grund der abweichenden Resultate zwischen Lippich und Müller liegt; ich habe für meine, die Resultate der ersten Reihe widerlegenden Versuche den Grund der Nichtübereinstimmung aufzufinden gesucht.

Zur Erzeugung der Interferenzcurven benutzte Müller einmal ein Newton'sches Interferenzglas, dessen (oberes) Planglas festgestellt wurde, dessen (untere) Convexlinse auf Quecksilber schwamm und durch Abfliessenlassen desselben von ersterem entfernt wurde. Der Streifenabstand betrug 5 mm. Daneben benutzte er noch ein Planglas von 5,103 mm Dicke (27000 Wellenlängen Gangunterschied für Natriumlicht), auf dem die Curven gleicher Dicken 6 mm voneinander entfernt waren. Zur Fixirung der Streifenlage diente in beiden Fällen ein gewöhnliches Fadenkreuz. Als Lichtquellen benutzte er einmal Salzperlen an Platindrähten, welche in die Flamme des Bunsenbrenners gehalten wurden, andererseits eine mit Wasserstoff gefüllte Spectralröhre. Die Helligkeit wurde durch zwei absorbirende Gläser auf $^1/_3$, resp. auf $^1/_{10}$ der ursprünglichen herabgesetzt. Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Lichtgattung	Die Helligkeit wurde herabgesetzt bis auf	Beobachtete Aenderung der Wellenlänge	Beobachtete Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit
H_α	$^1/_3$	$^1/_{200000}$	1,5 km
Na_α	$^1/_3$	$^1/_{250000}$	2,4 „
Na_α	$^1/_{10}$	$^1/_{66667}$	4,5 „
H_β	$^1/_3$	$^1/_{60000}$	5,0 „

Abgesehen von Aenderungen an der Lichtquelle und dem Apparate während der Beobachtung, welche bei dieser Anordnung nicht ausgeschlossen waren, ist zunächst zu beachten, dass bei dem grossen gegenseitigen Abstande der Streifen (5 mm, bei dem Planglase sogar 6 mm) diese jedenfalls sehr verwaschen gewesen sind; ein Beziehen der Streifenlage auf die Fäden eines im Gesichtsfelde ausgespannten Fadenkreuzes ist daher sehr schwierig und unsicher. Nun betragen die von Müller beobachteten Streifenverschiebungen im Maximum 0,3 des Streifenabstandes. Berücksichtigt man, dass die diesen Beobachtungen zu Grunde liegenden Einzelschätzungen bei verschiedenen Helligkeiten des Gesichtsfeldes vorgenommen wurden, von denen die eine jedenfalls sehr nahe der Reizschwelle lag, so kommt man zu der Vermuthung, dass die hier beobachteten geringen scheinbaren Streifenverschiebungen auf rein subjective Ursachen zurückzuführen sind. Um darüber Gewissheit zu erlangen, stellte ich folgenden einfachen Versuch an.

Auf dem Tischchen des Interferenzapparates, auf dem sonst die Interferenzgläser lagen, wurden zwei Spiegelglasplatten übereinander gelegt, welche an sich zu unregelmässig gestaltet waren, um bei den ihren Dicken zukommenden Gangunterschieden noch Interferenzen zu zeigen, die aber zwischen sich eine sehr dünne Luftschicht einschlossen, an der deutliche Interferenzcurven sichtbar waren. Die Gangunterschiede dieser Curven betrugen natürlich nur wenige Wellenlängen. Auf die Platten wurde ein Ring mit einem aus zwei dünnen Kupferdrähten gebildeten Fadenkreuz gelegt. Wurden die Streifen bei einer gewissen Helligkeit des Gesichtsfeldes fixirt und dann das Absorptionsglas rasch in die Bahn des Lichtes gebracht oder aus derselben entfernt, so schienen jedesmal die Streifen zu springen, sie wurden undeutlich, ja unter Umständen ganz unsichtbar, und erst beim allmählichen Accommodiren des Auges auf die neue Erleuchtung des Sehfeldes war es möglich, die Streifen wieder auf die feste Marke zu beziehen. Suchte man über die Lage der Streifen bei hellem und dunklem Gesichtsfelde Vergleiche anzustellen, so war man offenbar immer darauf angewiesen,

ein Bild, was man vor Augen hatte, mit einem Erinnerungsbilde zu vergleichen; dies war äusserst schwierig, und wenn die Streifen weit auseinander lagen (4 bis 5 mm), so betrug bei mir die Unsicherheit des Urtheils mindestens so viel, wie die von Müller beobachteten Grössen. Die Unsicherheit wuchs mit der Unempfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Farben, für Blau war sie am grössten. Berücksichtigt man noch, dass bei Natrium aus dem schon oben angeführten Grunde (p. 371) die Interferenzen bei gewissen hohen Gangunterschieden bis zum völligen Verschwinden undeutlich werden können, so dürfte sich auch die relative Grösse der von Müller für die drei verschiedenen Wellenlängen (roth, gelb, blau) erhaltenen Zahlen auf rein physiologische Momente (Blendungserscheinungen, Ungleichheit des Urtheiles über Distanzen im Hellen und Dunklen oder Aehnliches) ungezwungen zurückführen lassen. Bei der hier eingeschlagenen Methode fiel diese Fehlerquelle fort, weil Streifen mit Streifen verglichen und nur Coincidenzen beobachtet wurden.

Damit fallen auch alle von J. Müller aufgestellten Hypothesen über die Reibung im Aether, welche die Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und damit die von ihm beobachteten Verschiebungsgrössen erklären sollten.

Zum Schluss erlaube ich mir noch, das obige Resultat auf einige astrophysikalische Fragen anzuwenden.

Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von seiner Intensität in irgend einem merklichen Grade abhängig, so würde zu dem Umstande, dass die uns am Himmel in demselben Augenblicke entgegentretenden Erscheinungen in Wirklichkeit sehr verschiedenen Zeiten angehören, noch die weitere Complication hinzutreten, dass diese Zeiten selbst bei gleicher räumlicher Entfernung für die verschiedenen Objecte sehr verschieden wären. Bei den grossen Intensitätsunterschieden, die sich hier vorfinden, und den grossen Entfernungen, welche die Lichtstrahlen zu durchlaufen haben, ehe sie zu uns gelangen, könnten sich selbst kleine Unterschiede in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in hohem Grade geltend machen. Dies müsste z. B. bei den

physischen Doppelsternen eintreten; hier haben wir zwei Lichtquellen, die zwar sehr angenähert gleich weit von uns abstehen, deren Lichtintensität sich aber im allgemeinen sehr erheblich voneinander unterscheidet. Trotzdem finden wir, dass, wenn es uns gelungen ist die Bahnen von Doppelsternen zu berechnen, die beiden Componenten wirklich zu gleicher Zeit an entsprechenden Punkten ihrer Bahnen erscheinen und mit ihrem gemeinsamen Schwerpunkte immer auf einer geraden Linien liegen. Diese Thatsache können wir also geradezu als neue Stütze für das von uns experimentell festgestellte Resultat heranziehen. Ein Beispiel möge übrigens noch zeigen, dass die von mir nachgewiesene Grenze für die Unabhängigkeit der beiden in Rede stehenden Grössen für die astronomische Praxis jedenfalls völlig ausreicht.

Der von Bessel berechnete, von Clark entdeckte Begleiter des Sirius besitzt nach den Berechnungen von Auwers und Peters eine ausserordentlich grosse Masse ($^1/_2$ bis $^2/_3$ der Siriusmasse selbst). Gleichwohl erscheint er uns nur als Stern etwa 9. Grösse, seine Helligkeit ist also gegen die seines Hauptsternes eine sehr geringe, nach Schönfeld[1]) nur ca. $^1/_{1000}$ von der des Sirius. Oben wurde für Strahlen mittlerer Wellenlänge (für das Natriumlicht) gefunden, dass bei Abschwächung des Lichtes von der Intensität 1 bis zur Intensität $^1/_{33}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit sich noch nicht um $^1/_{500\,000}$ ändert. Gehen wir von diesem Grenzwerthe aus, d. h. nehmen wir an, dass sich bei Helligkeitsdifferenzen von 33:1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gerade noch um diesen Betrag unterscheiden könne, und dass derselbe proportional mit dem Intensitätsunterschiede wachse, so würde das Licht des Begleiters in dem vorliegenden Beispiele in jeder Secunde um $30 \times 0{,}6$ oder 18 km hinter dem Lichte des Hauptsternes zurückbleiben. Die Entfernung des Siriussystems beträgt in Lichtzeit etwa 30 Jahre. Nehmen wir an, es seien genau 30 Jahre, so würde das Licht des Begleiters:

$$\frac{300\,000}{299\,982} \times 30 = 30{,}0018$$

1) Schönfeld, Die dunklen Fixsternbegleiter. Mannheimer Verein für Naturkunde. 30. Jahresbericht.

Jahre gebrauchen, um zu uns zu gelangen, d. h. von zwei gleichzeitig ausgehenden Lichtstrahlen würde der des Begleiters immer nur etwa 0,7 Tag später eintreffen, als der vom Sirius selbst ausgesandte. Da aber die Umlaufszeit beider Körper um ihren gemeinsamen Schwerpunkt etwa 50 Jahre beträgt, so ist jene Zeitdifferenz und die ihr entsprechende Ortdifferenz zu vernachlässigen. Die gemachten Annahmen sind jedenfalls sehr ungünstige; wir können also sicher bei allen Bahnbestimmungen von der etwa noch vorhandenen Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Intensität, deren Betrag unter den durch das Experiment festgestellten Grenzen liegt, absehen.

Das erhaltene Resultat ist ferner bei den Anwendungen des Doppler'schen Principes von Bedeutung, wo die relativen Geschwindigkeiten der Gestirne in der Richtung der Sehlinie aus Aenderungen in der mittleren Brechbarkeit isolirter Spectrallinien bestimmt werden. Hier liegen in den einzelnen Fällen oft sehr grosse Helligkeitsunterschiede vor, und es ist folglich für die Anwendbarkeit dieses Principes wichtig, direct nachgewiesen zu haben, dass diese Helligkeitsunterschiede nicht mit in Frage kommen.

Auf die Verwendung der oben beschriebenen Methoden zum Studium der Abhängigkeit der mittleren Wellenlänge von der Temperatur, dem Druck, der Dampfmenge u. s. w., Beziehungen, die sich zum Theil schon bei den Vorversuchen zu dieser Untersuchung ergeben mussten, komme ich in einer demnächst zu erscheinenden Abhandlung zurück; zunächst musste festgestellt werden, dass eine blosse Intensitätsänderung innerhalb weiter Grenzen auf die Wellenlänge keinen Einfluss hat.

Zum Schluss sei es mir vergönnt, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die rege Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen, den wärmsten Dank auszusprechen.

Erlangen, Phys. Inst.

II. *Ueber die chemische Wirkung des Lichts auf Chlorknallgas; von E. Pringsheim.*

(Hierzu Taf. III Fig. 4—9.)

Die photochemischen Eigenschaften des Chlorknallgases erregen das Interesse des Physikers aus mannichfachen Gründen. Einmal ist es die Frage, in welchem Maasse bei der Salzsäurebildung die der Lichtbewegung entnommene Kraft zu chemischer Arbeit Verwendung findet, sodann darf man hoffen, durch das Studium dieser Erscheinungen eine Anschauung über den Mechanismus der Lichtabsorption und der chemischen Umsetzung in Gasen zu gewinnen, und endlich haben sich bei der bisherigen Untersuchung dieses Gegenstandes Thatsachen gefunden, welche sehr eigenthümlicher fast räthselhafter Natur sind.

I. Optische und chemische Extinction der Strahlen.

§ 1. Ueber den Antheil des Lichts an der zur chemischen Umsetzung nöthigen Arbeit stellen Bunsen und Roscoe in ihren classischen „Photochemischen Untersuchungen"[1]) die Frage auf, „ob bei dem Acte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handle, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird."[2])

Diese Frage bedarf einer näheren Erläuterung. Denn die im Chlorknallgas gemischten Chlor- und Wasserstoffmolecüle besitzen eine grosse chemische Verwandtschaft zu einander und werden nur durch irgend eine unbekannte Ursache verhindert, derselben zu folgen. Wird dieses Hinderniss durch das Licht beseitigt, so bewirkt die Verwandtschaftskraft die chemische Verbindung der vorher getrennten Theilchen, und zu dieser Verbindung ist gar keine äussere Arbeit nöthig, im Gegentheil, es wird dabei eine

---

1) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **96.** p. 373. 1855; **100.** p. 43 u. p. 481. 1857; **101.** p. 235. 1857; **108.** p. 193. 1859; **117.** p. 529. 1862.

2) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **101.** p. 235. 1857.

grosse Wärmemenge frei, also Arbeit gewonnen. In diesem Sinne ist es ganz unzweifelhaft, dass die Lichtwirkung in einer Auslösung der zwischen dem Chlor und dem Wasserstoff wirkenden Verwandtschaftskräfte besteht, und es fragt sich nur, in welcher Weise diese Auslösung vor sich geht; ob wir den Zustand des Gasgemisches als einen labilen zu betrachten haben, wobei eine verschwindend kleine Kraft genügt, das bestehende Gleichgewicht zu stören und ein anderes, stabileres herzustellen; oder ob zur Auslösung der Affinität zwischen je einem Chlor- und einem Wasserstoffmolecül eine bestimmte Arbeit erforderlich ist, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet.

Dies ist der Sinn der von Bunsen und Roscoe gestellten Frage.

§ 2. Zur Entscheidung dieser Frage haben Bunsen und Roscoe die Lichtmenge, welche von einer Schicht trocknen Chlors absorbirt wird, verglichen mit derjenigen Lichtmenge, welche dieselbe Chlorschicht absorbirt, wenn das Chlor mit einem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt ist, und die photochemische Wirkung eintritt.

Ihr Gedankengang dabei war folgender: Das Chlor absorbirt, wenn es nicht mit Wasserstoff gemischt ist, gemäss seinen optischen Eigenschaften einen quantitativ und qualitativ bestimmten Theil des auffallenden Lichtes, und dieses absorbirte Licht verwandelt sich in eine äquivalente Wärmemenge[1]); dieser Vorgang heisst die optische Extinction des Lichtes im Chlor. Wenn nun das Chlor mit Wasserstoff gemischt ist, und bei der Bestrahlung die photochemische Action eintritt, so wird das im Chlorknallgas enthaltene Chlor gemäss seinen optischen Eigenschaften dieselbe Lichtmenge absorbiren, als wenn es für sich allein bestände, und diese Lichtmenge wird sich auch in diesem Falle in die äquivalente Wärmemenge umsetzen; d. h. die optische Extinction des Chlorknallgases wird gleich derjenigen des in ihm enthaltenen Chlors sein. Wenn nun zur Bildung der Salzsäure eine chemische Arbeit durch das Licht geleistet

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 235.

werden muss, so muss ausser dem durch optische Extinction im Chlorknallgas ausgelöschten Licht noch eine zweite Lichtmenge verschwinden, welche diese chemische Arbeit hervorbringt und ihr daher äquivalent ist[1]); die Absorption dieser zweiten, zur chemischen Arbeit verwendeten Lichtmenge heisst chemische Extinction des Lichtes. Wenn daher die chemische Action mit einer wirklichen Arbeit verbunden ist, so muss die chemische Extinction einen messbaren Werth erreichen, und es muss die gesammte Extinction im Chlorknallgas, welche gleich der optischen plus der chemischen ist, grösser sein als die Extinction im Chlor, welche allein in der optischen besteht. Umgekehrt: wenn sich die gesammte Extinction im Chlorknallgas grösser zeigt als im Chlor, so ist dadurch bewiesen, dass bei der photochemischen Action eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet; und wenn die Extinction im Chlorknallgas gleich der im Chlor ist, so ist der Beweis geführt, dass die Lichtwirkung nur in einer Auslösung ohne merklichen Lichtverbrauch besteht.[2]) Nun haben Bunsen und Roscoe thatsächlich gefunden, dass die Extinction im Chlorknallgas bedeutend grösser ist als im Chlor, und haben daraus den Schluss gezogen, dass das Licht bei der Salzsäurebildung eine messbare chemische Arbeit zu leisten hat.

§ 3. Gegen diese Schlussfolgerung lässt sich Folgendes einwenden: Das im reinen Chlor (durch optische Extinction) absorbirte Licht verwandelt sich allerdings in Wärme, d. h. die durch die Lichtabsorption vermehrte Molecularbewegung macht sich als Temperaturerhöhung geltend; aber wenn das Chlor mit Wasserstoff gemischt ist, so ist der Fall ein ganz anderer; dann ist es durchaus nicht nöthig, dass die von den Chlormolecülen (optisch) absorbirte Lichtmenge lediglich als Wärme zur Geltung kommt, sondern es ist sehr wohl denkbar, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass sie ganz oder theilweise zu chemischer Arbeit verwendet wird. Allerdings ist eine blosse Temperatursteigerung von der Grösse der durch

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 259.
2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 254.

das absorbirte Licht hervorgebrachten nicht im Stande, ohne Hülfe des Lichtes eine chemische Veränderung des Gasgemisches hervorzurufen, und Bunsen und Roscoe haben sogar gezeigt, dass die Lichtwirkung innerhalb des Temperaturintervalls von 18 bis 26° C. qualitatitiv und quantitativ nicht merklich verschieden ist.[1] Aber die Wirkung der Lichtabsorption besteht nicht in einer blossen Temperatursteigerung, sondern dieselbe ist eine Form der Energiezuführung, und bei einer solchen kommt es sehr wesentlich auf die Art und Weise an, wie die Energie dem Gase zugeführt wird.

Entweder kann die von aussen mitgetheilte Energie die Molecularbewegung des Gases ändern, woraus dann indirect auch eine Steigerung der Atombewegung entsteht, oder sie kann direct auf die Atombewegung wirken und dadurch indirect eine Steigerung der Molecularbewegung hervorbringen, oder sie kann gleichzeitig die Molecular- und die Atombewegung direct beschleunigen. Im allgemeinen wird wohl in Wirklichkeit der dritte Fall eintreten, und nur selten wird sich der Vorgang den im ersten und zweiten Fall beschriebenen Grenzen nähern.

Bei der Energiezuführung durch Wärmeleitung scheint im wesentlichen die Moleculargeschwindigkeit geändert zu werden; dann da die Wärmeleitung nur von der Temperaturdifferenz abhängt, und die Temperatur — wenigstens bei Gasen — nur von der molecularen Energie bestimmt wird, so ist anzunehmen, dass sich dabei hauptsächlich die molecularen Energien auszugleichen suchen.[2]

Anders scheint es sich in unserem Falle, bei der Energieübertragung durch Lichtabsorption, zu verhalten. Hier kommt es für die chemische Wirkung sehr wesentlich auf die Wellenlänge des activen Lichtes an, nur Wellen von bestimmter Schwingungszahl werden absorbirt, und nur das absorbirte Licht bringt chemische Wirkungen hervor. Da sich nun die Molecüle in einer ganz wirren und unregelmässigen Weise zu bewegen scheinen, während die Atome vermuthlich

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 88.

2) Vgl. Stephan, Wien. Ber. 2. Abthl. p. 74. 1875; Boltzmann, Pogg. Ann. 157. p. 457 ff. 1876.

Schwingungsbewegungen ausführen[1]), so ist es sehr wahrscheinlich, dass die von der Schwingungsdauer abhängige chemische Wirkung des Lichtes durch directe Uebertragung der Energie an die Atome hervorgerufen wird. Daraus ergibt sich von selbst, dass diese Energie zunächst zur Vergrösserung der Disgregation benutzt wird, und entweder direct eine Dissociation hervorbringen oder bei den nächsten Zusammenstössen der Molecüle einen Austausch von Atomen verursachen kann.

Nun besteht allerdings für jedes Gas ein bestimmtes, constantes Verhältniss zwischen Atom- und Molecularenergie, bei einer plötzlichen einseitigen Störung dieses Verhältnisses durch Lichtabsorption stellt sich der Gleichgewichtszustand aber nicht plötzlich von selbst wieder her, sondern erst durch Vermittelung der Zusammenstösse. Vor (oder auch bei) diesen Zusammenstössen kann jedoch die den Atomen direct zugeführte Energie vor dem Ausgleich sehr wohl zu anderen Zwecken verbraucht werden, so in unserem Falle zu chemischer Veränderung, in anderen Fällen vielleicht auch zur Hervorbringung der Fluorescenz, Phosphorescenz oder electrischer Erscheinungen.

Demnach scheint mir die einfachste Ansicht über die Wirkungsweise des Lichtes auf Chlorknallgas die zu sein, dass dasjenige Licht, welches in den Chlormolecülen (optisch) absorbirt wird, und welches, wenn kein Wasserstoff vorhanden wäre, lediglich als Wärme zum Vorschein käme, bei Anwesenheit des Wasserstoffes die chemische Veränderung hervorbringt und die dazu nöthige Kraft, wenn es überhaupt dazu einer Kraft bedarf, hergibt. Jedenfalls ist es nicht erlaubt, von vorn herein die Annahme zu machen, dass diese (optisch) absorbirte Lichtmenge auch im Chlorknallgas lediglich eine Temperaturerhöhung hervorbringen könne und deshalb ausser dieser optischen Lichtextinction noch eine andere, chemische, zu postuliren.

Ueberhaupt ist diese Unterscheidung schon von vorn-

---

1) Vgl. Maxwell, Theory of Head, London 1877. p. 326. Stokes, Pogg. Ann. Ergbd. 4. p. 325. 1854.

herein keine glückliche und kann leicht zu unklaren Vorstellungen Anlass geben. Denn die Fähigkeit eines Körpers, bestimmte Strahlen in bestimmter Menge zu absorbiren, ist eine seiner optischen Eigenschaften und als solche eine Function seines physikalischen und chemischen Zustandes. Insofern ist jede Extinction, da sie eine Beziehung zum Lichte enthält, eine optische, und ebenso kann man eine jede Extinction, da sie von dem chemischen Zustande des Körpers abhängt, eine chemische nennen. Wenn nun Bunsen und Roscoe den Namen chemische Extinction deshalb gewählt haben, weil das durch diese Extinction absorbirte Licht sich in chemische Energie verwandelt, so müsste man die andere Extinction nicht als optische bezeichnen, sondern als thermische, weil sich das auf diese Weise ausgelöschte Licht angenommenermassen in Wärme verwandeln soll. Eine solche Unterscheidung in thermische und chemische Extinction wäre zwar an sich nicht unerlaubt, würde aber gar keinen Nutzen gewähren, so lange uns jede Möglichkeit fehlt, experimentell festzustellen, welcher Theil des absorbirten Lichtes die chemische Arbeit leistet und welcher als Wärme Verwendung findet.

§ 4. Wenn nun durch das in den Chlormolecülen absorbirte Licht die chemische Wirkung eingeleitet ist, so gehen jetzt im Chlorknallgas verwickelte chemische Umsetzungen vor sich, deren Gang noch keineswegs aufgeklärt ist, und bei denen sich, wie weiter unten nachgewiesen wird, höchstwahrscheinlich Zwischenproducte bilden, deren Absorptionscoëfficient für Licht ein anderer ist, als der des reinen Chlorknallgases, und die also die von Bunsen und Roscoe gefundene „chemische Extinction" hervorrufen können. Demnach müssen wir diese „chemische Extinction" nicht als Ursache, sondern als eine Folge der chemischen Veränderung auffassen.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass das Vorhandensein der „chemischen Extinction" kein Kriterium dafür sein kann, ob bei der chemischen Action eine Arbeit durch das Licht geleistet wird oder nicht; denn diese Extinction würde in gleicher Weise eintreten können, wenn die chemi-

sche Wirkung ohne merklichen Lichtverbrauch vor sich ginge. Im ersten Falle würde nur ein Theil des durch „optische Extinction" absorbirten Lichtes direct in Wärme übergehen, während ein anderer, messbarer Theil zunächst in chemische Arbeit verwandelt werden würde, um erst nach der dadurch ermöglichten Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure wieder in Form von Wärme zu erscheinen, und ebenso würde sich von dem infolge der chemischen Veränderung absorbirten Lichte ein Theil in Wärme, ein Theil in chemische Arbeit umsetzen; im zweiten Falle, wo zur chemischen Umsetzung nur eine verschwindend kleine Kraft nöthig wäre, würde sich das gesammte durch „optische Extinction" absorbirte Licht direct in Wärme verwandeln, und ebenso würde auch das infolge der chemischen Action absorbirte Licht vollständig in Wärme übergehen. In beiden Fällen aber würde die „chemische Extinction" als Folge der durch die „optische" hervorgebrachten chemischen Veränderung eintreten. Daher ist auf dem von Bunsen und Roscoe eingeschlagenen Wege keine Antwort auf die Frage zu finden, „ob bei dem Acte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handle, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird."

§ 5. Dagegen scheint mir diese Frage auf einem anderen Wege schon beantwortet zu sein, ehe sie noch ausdrücklich aufgestellt ist, nämlich durch den von Bunsen und Roscoe zu einem ganz anderen Zwecke gelieferten Nachweis, dass die chemische Wirkung proportional der Lichtintensität ist.[1]) Denn wenn es sich um die Auslösung eines labilen Gleichgewichtszustandes handelte, müsste die Grösse der Wirkung unabhängig sein von dem sie einleitenden Anstosse. In unserem Falle der langsamen Salzsäurebildung durch Bestrahlung ist aber die gebildete Salzsäuremenge proportional der Lichtintensität, mithin ist die Zahl der sich chemisch verbinden-

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 81.

den Theilchen proportional der Menge des absorbirten Lichts. Wir müssen uns aus diesem Grunde den Vorgang so vorstellen, dass zur Vereinigung eines jeden Theilchens Chlor mit einem Theilchen Wasserstoff zunächst eine ganz bestimmte chemische Arbeit durch das Licht geleistet werden muss, ehe diese Vereinigung unter Wirkung der zwischen den beiden Elementen bestehenden Affinitätskräfte vor sich gehen kann. Das Licht, welches diese Arbeit leistet, muss natürlich als Licht verschwinden, d. h. absorbirt werden, aber es ist durchaus nicht nöthig, dass zum Zwecke der chemischen Action Licht absorbirt wird, welches in den im Chlorknallgas enthaltenen Chlormolecülen nicht absorbirt werden würde, wenn kein Wasserstoff vorhanden wäre.

Demnach bleibt in Bezug auf die Lichtabsorption im Chlorknallgas hauptsächlich die Frage näher zu untersuchen, welchen Ursachen die Steigerung des Extinctionscoëfficienten während der chemischen Action zuzuschreiben ist. Da diese Steigerung nur in einer Zustandsänderung des Gasgemisches ihren Grund haben kann, so müssen wir die Veränderungen, welche das Gas infolge der Lichtwirkung erleidet, d. h. die bei der Salzsäurebildung im Chlorknallgas auftretenden physikalischen und chemischen Vorgänge einer genaueren Beobachtung unterziehen. Dabei zeigt sich eine sehr auffällige Erscheinung, welche Bunsen und Roscoe mit dem Namen „photochemische Induction“ belegt haben.

II. Die photochemische Induction.

§ 6. „Lässt man die von einer constanten Lichtquelle ausgehenden chemischen Strahlen durch ein Wasserstoffchlorgemisch fallen, das frisch bereitet ist oder nach schon stattgehabter Bestrahlung längere Zeit im Dunklen sich selbst überlassen blieb, so findet in dem ersten Augenblicke der Insolation keine bemerkbare Salzsäurebildung statt. Erst nach Verlauf einiger Zeit tritt eine schwache Wirkung ein, die sich während einer ziemlich langen Dauer stetig bis zu einem constant bleibenden Maximum steigert.“[1])

---

1) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 483. 1857.

Diese merkwürdige Erscheinung schreiben Bunsen und Roscoe einem unbekannten Verbindungswiderstande zu, der erst überwunden werden muss, ehe der chemische Vorgang eintreten kann. Den „Act, durch welchen dieser Verbindungswiderstand verringert, mithin der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird," nennen sie chemische Induction, und zwar in unserem Falle, wo dieser Widerstand durch Lichtwirkung zerstört wird, photochemische Induction.

Als erstes für die photochemische Induction geltendes Gesetz fanden Bunsen und Roscoe, dass dieselbe um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist.[1] In Uebereinstimmung hiermit konnte ich in einem Falle bei einer durchstrahlten Schicht von 128 mm beobachten, dass die erste messbare Wirkung der Bestrahlung erst nach 20 Minuten eintrat.

§ 7. Mein Apparat war ganz analog dem von Bunsen und Roscoe benutzten[2]; der bequemeren Orientireng wegen will ich mich jedoch nicht damit begnügen, die Abweichungen von dem älteren Apparate anzugeben, sondern will eine kurze Beschreibung der von mir benutzten Einrichtung liefern. In ein zur electrolytischen Bereitung des Chlorknallgases dienendes Glasgefäss a (Fig. 4) war mit Hülfe eines Schliffes s oben ein Glasrohr r_1 vertical eingesetzt, welches dann in ein horizontales Rohr r_2 überging. Dieses lief in ein U-förmig gebogenes verticales Rohr r_3 aus, welches zu vier kleinen Kugeln bb' ausgeblasen war. Daran schloss sich wieder ein horizontales Rohr r_4 mit einem Glashahn h_1, und dann ein verticales Rohr r_5, das U-förmig umgebogen war und das Insolationsgefäss J trug, welchem bei den verschiedenen Versuchen eine verschiedene Gestalt gegeben wurde. An J war oben eine horizontale, etwa 0,5 m lange Capillarröhre c angeschmolzen, die in ein cylindrisches Glasgefäss d mündete, dessen oberer Theil in eine Glasröhre r_6 überging.

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 488.
2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 51.

Diese war durch den geschlossenen Fensterladen und das Fenster des Zimmers hindurchgeführt und stand durch einen Kautschukschlauch mit einem, im Freien aufgestellten, mit Holzkohle und ungelöschtem Kalk gefüllten Condensationsgefäss in Verbindung. An das Rohr r_2 war ein verticales, U-förmig gebogenes Glasrohr r_7 T-förmig angesetzt, ging dann in ein horizontales gegen r_2 senkrechtes Rohr r_8 über, das einen Glashahn h_2 trug, und mündete ausserhalb des Fensters mittelst eines Kautschukschlauchs in ein zweites Condensationsgefäss.

Der Schliff s und die Schliffstücke der Hähne h_1 und h_2 trugen kleine trichterförmige Ansätze, die mit Wasser gefüllt wurden, um einen vollkommeneren Abschluss des eingeschlossenen Gases von der äusseren Luft zu erzielen. Kautschukverbindungen befanden sich an dem Apparate nur zwei, eine unmittelbar hinter dem Hahne h_2, die andere hinter dem Gefässe d, sonst war der ganze Apparat vom Schliffe s bis hinter d fest zusammengeschmolzen. Daher stand das Gas in keinem wesentlichen Theile des Apparates mit Kautschuk in Verbindung und war mithin vor jeder Verunreinigung geschützt. Die im Anfang geübte Vorsicht, nicht vulkanisirten Kautschuk zu benutzen, erwies sich als überflüssig, da der vulkanisirte Kautschuk sich viel besser hält und vom Chlor nur langsam angegriffen wird, sobald man dafür sorgt, dass die durch ihn zu verbindenden Glasröhren gerade abgeschnitten sind und sich im Kautschuk berühren.

Das Gefäss a bestand aus einer Kugel von etwa 6 cm Durchmesser, woran sich unten ein cylindrischer Ansatz von 4 cm Höhe und 4 cm Durchmesser befand, in den die beiden Electroden von unten eingeführt waren. Diese bestanden aus annähernd cylindrischen Stückchen von reinem Iridium im Gewichte von zusammen 6,2 g. Die Verbindung mit der äusseren Leitung war durch Platindrähte hergestellt, welche unten mit Klemmschrauben versehen waren, während ihr oberes Ende um das Iridium herumgewunden und ausserdem durch eine Anzahl feiner möglichst fest angezogener und im Feuer stark angepresster Platindrähte umwickelt war. Zum Schutze gegen das nascirende Chlor wurde der ganze im Inneren des Ge-

fässes *a* liegende Theil der Electroden mit einem Ueberzug von schwer schmelzbarem Glase so versehen, dass nur das obere Ende des Iridiums aus der Glashülle hervorsah.

Die Kugeln *bb'*, welche zum Waschen des Chlors dienten, waren zur Hälfte mit Wasser gefüllt, ebenso das Gefäss *J*. Auch in *d* befand sich eine Wasserschicht, deren Niveau etwa 1 cm über der Capillarröhre *c* stand, sodass diese stets durch einen Wasserfaden gegen *d* hin abgeschlossen war.

Die Füllung des Apparates geschah ganz in der von Bunsen und Roscoe angegebenen Weise[1]) und dauerte je nach den Dimensionen des angewandten Insolationsgefässes und der Menge des darin enthaltenen Wassers 4 bis 8 Tage.

Zur Beobachtung wird der Hahn h_1 geschlossen, sodass das Gasvolumen in *J* vollständig abgeschlossen ist. Wird dann in *J* durch Bestrahlung Salzsäure gebildet, so wird dieselbe sofort von dem im Insolationsgefäss befindlichen Wasser absorbirt, dadurch entsteht eine Volumenverminderung des Gases, es dringt Wasser von dem Gefäss *d* in das Capillarrohr *c* ein, der Wasserindex in *c* rückt gegen *J* hin vor. Das Volumen des in das Rohr *c* eingedrungenen Wassers gibt also direct die gebildete Salzsäuremenge an. Da die Capillarröhre auf einer in Millimeter getheilten Papierscala lag, die durch eine entfernt stehende, abgeblendete kleine Petroleumlampe beleuchtet wurde, so konnte man die in das Capillarrohr eingedrungene Wassermenge, mithin auch das Volumen der gebildeten Salzsäure in Theilen dieser allerdings willkürlichen Scala messen. Der Nullpunkt der Papierscala lag bei *d*, sodass die Zahlen gegen *J* hin wuchsen. Die unten angegebenen Zahlen sind in Einheiten dieser Scala ausgedrückt.

Als Lichtquelle diente bei allen mit Lampenlicht ausgeführten Versuchen eine Petroleumlampe mit Flachbrenner, deren Wärmewirkung durch eine 4 cm dicke Wasserschicht, die das Licht durchstrahlen musste, vollständig aufgehoben

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 45.

wurde. Durch eine Linse wurde auf einem unmittelbar vor dem Insolationsgefäss befindlichen doppelten Metallschirm ein Bild der Flamme so entworfen, dass nur die von dem mittleren, am ruhigsten brennenden Theile derselben ausgehenden Strahlen durch eine Oeffnung des Schirms auf das Insolationsgefäss fielen. Das gesammte Glas des Apparates war von aussen durch Lack geschwärzt und mit schwarzer Watte umhüllt, nur derjenige Theil des Insolationsgefässes, welcher das zu bestrahlende Gas enthielt, blieb durchsichtig, war aber durch geeignete Schutzvorrichtungen gegen Luftströmungen und fremde Strahlung geschützt; die Petroleumlampe befand sich in einem nur mit Luftlöchern und einer Oeffnung für das austretende Licht versehenen schwarzen Pappschornstein.

§ 8. Bei dem oben erwähnten Versuche bestand das Gefäss *J* aus einer 128 mm langen Glasröhre von 20 mm Durchmesser, die durch zwei aufgeschliffene, mit Hülfe eines Messinggestänges fest angedrückte Glasplatten geschlossen war. Das Licht der Petroleumlampe ging durch eine grüne Glasplatte hindurch, die von den sichtbaren Strahlen das äusserste Violett und das äusserste Roth vollständig absorbirte, alle übrigen Farben des Spectrums sehr geschwächt hindurchliess.

Der Verlauf des Versuches ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Versuch A.

Zeit in Minuten	Gebildete Salzsäure	Zeit	Salzsäure	Zeit	Salzsäure
1	0	12	0	23	3
2	0	13	0	24	4,5
3	0	14	0	25	5
4	0	15	0	26	3
5	0	16	0	27	2
6	0	17	0	28	2
7	0	18	0	29	5
8	0	19	0	30	10
9	0	20	1	31	14
10	0	21	2	32	22
11	0	22	2,5	33	24*

Der * bedeutet, dass von der betreffenden Stelle ab die Wirkung constant ist.

Auch über die Abnahme der Induction bei der Verdunkelung habe ich einige mit denen von Bunsen und Roscoe[1]) gut übereinstimmende Versuche gemacht. Das dabei benutzte Insolationsgefäss war vor der Lampe zu einer Kugel von 80 mm Durchmesser aufgeblasen und dann bis zu einer Tiefe von 3 mm zusammengedrückt.

Es ergab sich:

Versuchsreihe B.

Zeit in Minuten	Nr. 1. Nicht-inducirtes Gas	Nr. 2. Inducirtes Gas 30 Min. verdunkelt	Nr. 3. Inducirtes Gas 15 Min. verdunkelt	Nr. 4. Inducirtes Gas 6 Min. verdunkelt	Nr. 5. Inducirtes Gas 5 Min. verdunkelt	Mittel aus Nr. 1 u. 2
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	1	5	0
3	0	0	1	5	5	0
4	0	1	1	6*	6*	0,5
5	0	1	4	—	—	0,5
6	0	1	6*	—	—	0,5
7	0	7	—	—	—	3,5
8	5	5	—	—	—	5
9	4	5	—	—	—	4,5
10	6*	6*	—	—	—	6*

Bei dieser Versuchsreihe war das Licht der Petroleumlampe durch ein hellrothes Glas gedämpft, welches alle Strahlen des sichtbaren Spectrums geschwächt hindurchliess, das violette Ende jedoch in höherem Grade absorbirte als das rothe.

Ferner haben Bunsen und Roscoe Versuche angestellt, um die Abhängigkeit der Inductionsdauer von der Lichtstärke festzustellen, und sind dabei zu dem Resultate gekommen, dass die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist, um die erste Wirkung hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem grösseren Verhältniss, als es der Zunahme der Lichtstärke entspricht.[2])

---

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 493.
2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 490 f.

§ 9. Wenn man eine Erklärung für die photochemische Induction sucht, so kommt es zunächst darauf an, festzustellen, ob diese Erscheinung einer speciellen Wirkung des Lichtes zugeschrieben werden muss, oder ob sie ein rein chemischer Vorgang ist.

Um diese Frage zu prüfen, schien es mir wichtig, zu untersuchen, ob der Verlauf der Induction abhängig ist von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes, oder ob er nur von der photochemischen Intensität desselben bestimmt wird. Zu diesem Zwecke suchte ich durch Anwendung verschiedener farbiger Gläser als Absorptionsmittel aus dem weissen Lampenlicht verschiedenfarbige Lichtquellen herzustellen, und untersuchte den Verlauf der Induction, welche das durch diese verschiedenen Gläser hindurchgegangene Licht der Petroleumlampe hervorbrachte. Dabei fand sich stets, dass der grösseren chemischen Intensität des Lichtes auch die kürzere Inductionsdauer entsprach; denn je grösser die nach Ablauf der Induction eintretende constante Salzsäurebildung war, desto kürzer war die Zeit, die bis zum Eintreten dieses stationären Zustandes verlief. Um jedoch direct nachzuweisen, dass bei zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen von gleicher chemischer Intensität auch der Verlauf der Induction derselbe ist, stellte ich mir zwei Flüssigkeiten von möglichst verschiedener Farbe her, suchte dieselben so abzugleichen, dass das von beiden durchgelassene Licht der Petroleumlampe dieselbe Intensität zeigte, d. h. die gleiche Wirkung auf das Chlorknallgasphotometer ausübte, wenn die Induction ihr Maximum erreicht hatte, und untersuchte dann den Verlauf, welchen die Induction unter dem Einflusse des von beiden hindurchgelassenen Lichtes nahm.

Es gelang mir, zwei solche Flüssigkeiten herzustellen, deren photochemische Absorption man durch passende Wahl der Concentration der Lösung genau gleich machen konnte. Die eine Flüssigkeit war eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, die zweite eine Lösung von Berliner Blau in destillirtem Wasser; beide Lösungen befanden sich in Glasflaschen, deren Wände nahezu plan waren. Die Jodlösung hatte eine dunkelrothe Farbe und liess von sichtbaren Strahlen nur das

äusserste Roth des Spectrums hindurch, welches auf das Chlorknallgas wirkungslos ist, während die blaue Lösung einen Theil der violetten und fast die gesammten blauen und grünen Strahlen des Spectrums hindurchliess, welche eine ziemlich erhebliche chemische Wirkung besitzen. Daher kann man von vornherein annehmen, dass das von den beiden Lösungen durchgelassene Licht auch in seinen chemisch wirksamen Strahlen eine grosse Verschiedenheit der Zusammensetzung besitzt, und diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt, welcher zeigte, dass dasselbe Licht, das nach seinem Durchgang durch je eine dieser Lösungen in dem Knallgasphotometer eine Wirkung von 40 Scalentheilen in der Minute hervorbrachte, absolut keine Salzsäurebildung in demselben zu erzeugen vermochte, wenn es beide Lösungen nacheinander passirt hatte. Also werden alle wirksamen Strahlen, welche die eine Lösung durchlässt, in der anderen absorbirt.

Diese Versuche wurden mit einem vor der Lampe geblasenen und plattgedrückten, annähernd cylindrischen Insolationsgefäss von 8 cm Durchmesser und 2 cm Tiefe vorgenommen. Dasselbe war zum Schutze gegen Luftströmungen und zur Vermeidung von Temperaturschwankungen von einem mit Wasser gefüllten Zinkkasten umgeben, der eine Spiegelglasscheibe zum Durchlassen des Lichtes besass. Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt; zunächst wurde die Induction auf ein Maximum gebracht, während eine der beiden Lösungen als Absorptionsmittel diente, darauf wurde das Insolationsgefäss 15 Minuten lang beschattet und der Verlauf der Induction bei Anwendung der ersten Lösung untersucht. Dann folgte eine wieder 15 Minuten dauernde Beschattung des Insolationsgefässes und darauf die Untersuchung der Induction mit der zweiten Lösung, worauf der erste Versuch wiederholt wurde.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Versuchsreihe C.

Zeit in Minuten	Nr. 1a	Nr. 2a	Nr. 1b	Nr. 2b	1	2
	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Mittel aus 1a und 1b. Blaue Lös.	Mittel aus 2a und 2b Rothe Lös.
1	0	1	0	1	0	1
2	3	4	4	3	3,5	3,5
3	5	6	3	5	4	5,5
4	15	11	22	12	18,5	11,5
5	27	24	27	24	27	24
6	36	35	34	34	35	34,5
7	38	40*	36	37	37	38,5
8	40*	40	40*	40*	40*	40*
9	40	40	40	40	40	40

Dieselben Versuche wurden darauf mit stärker concentrirten Lösungen vorgenommen, um eine längere Inductionsdauer beobachten zu können.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe D.

Zeit in Minuten	Nr. 2a	Nr. 1	Nr. 2b	2
	Rothe Lösung	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Mittel aus 2a u. 2b Rothe Lösung
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	1	2	1	1
4	5	5	5	5
5	9	9	10	9,5
6	14	14	16	15
7	22	23	23	22,5
8	26*	26*	26*	26*

Diese Versuche zeigen eine so gute Uebereinstimmung im Verlaufe der Induction bei Anwendung verschiedenfarbigen Lichtes, dass wir den Satz als bewiesen annehmen können:

Der Verlauf der photochemischen Induction ist unabhängig von der Farbe und nur abhängig von der chemischen Intensität des wirkenden Lichtes.

Durch diesen Satz wird es sehr wahrscheinlich, dass die photochemische Induction nicht in einer Eigenthümlichkeit

der Lichtwirkung, sondern in der Natur des im Chlorknallgas eintretenden chemischen Processes begründet ist.

§ 10. Bei diesem chemischen Processe sind 3 Phasen zu unterscheiden. In der ersten Phase findet keine Salzsäurebildung statt, es ist keine Veränderung des Gases zu beobachten; die Dauer dieser Phase variirt je nach der Versuchsanordnung von einem kleinen Bruchtheil einer Secunde bis zu 20 Minuten (vgl. Versuch A). In der zweiten Phase tritt zunächst eine geringe Salzsäurebildung auf, die mit der Zeit allmählich bis zu einem Maximum zunimmt. (In Versuch A erstreckt sich diese Phase von der 20. bis zur 32. Minute). Die erste und zweite Phase zusammen bilden die Periode der Induction. Die dritte Phase ist durch einen stationären Zustand charakterisirt, wobei in jeder Zeiteinheit die gleiche Menge Salzsäure gebildet wird. (Der Beginn dieser dritten Phase ist in unseren Tabellen durch den * bezeichnet).

Das grösste Interesse bietet die erste Phase dar. Obwohl in ihr keine Salzsäurebildung und mit Hülfe der bisher angewandten Methoden überhaupt keine Veränderung des Gasgemisches zu beobachten ist, so muss doch während dieser Zeit eine Veränderung mit dem Gase vorgehen; denn dasselbe erwirbt im Laufe dieser Periode eine Eigenschaft, die es vorher nicht besessen hat, nämlich die Fähigkeit, bei fortgesetzter Bestrahlung Salzsäure zu bilden. Wäre das Gas während der ersten Phase wirklich unverändert geblieben, so könnte es unmöglich nach Ablauf derselben eine grössere Neigung zur Salzsäurebildung, also veränderte chemische Eigenschaften, zeigen, als vor Beginn der Bestrahlung.

Welcher Art kann nun diese Veränderung sein? Sie kann nur bestehen in einer Veränderung der Atombewegung oder der Atomanordnung in den Molecülen.

Die erstere Annahme widerlegt sich durch die lange Dauer der ersten Inductionsphase; wir haben gesehen, dass unter günstigen Umständen von Eintritt der Bestrahlung bis zur ersten merklichen Salzsäurebildung 20 volle Minuten vergehen können. Eine gesteigerte Atombewegung braucht sich allerdings, wie schon oben (§ 3) erörtert wurde, nicht

momentan so auszugleichen, dass die Gesammtenergie des Gases sich nach dem demselben zukommenden constanten Verhältniss auf die Atom- und Molecularenergie vertheilt, sondern dieser Ausgleich geht erst allmählich mit Hülfe der Zusammenstösse vor sich. Aber bei der Häufigkeit dieser Zusammenstösse und nach allem, was wir über die Fortpflanzung des Druckes und der Wärme in Gasen wissen, ist es vollständig ausgeschlossen, dass eine gesteigerte Atombewegung nach Ablauf von 20 Minuten noch als solche vorhanden ist, ohne in dieser Zeit mit Hülfe der Zusammenstösse die entsprechende vermehrte Molecularbewegung, also eine Temperaturerhöhung hervorgebracht zu haben. Umgekehrt müsste derselbe Effect, welchen eine vor 20 Minuten stattgehabte Bestrahlung hervorruft, auch durch eine entsprechende Temperaturerhöhung, bei welcher dieselbe Steigerung der Atomenergie eintrit, erreicht werden. Dass dies nun nicht der Fall ist, zeigen die schon oben (§ 3) erwähnten Versuche von Bunsen und Roscoe, wonach der Verlauf der Induction zwischen 18 und 26° C. von der Temperatur vollständig unabhängig ist.

Da also die Annahme einer durch das Licht gesteigerten Atombewegung nicht im Stande ist, die Erscheinung der photochemischen Induction während der ersten Phase zu erklären, so müssen wir annehmen, dass dieselbe thatsächlich in einer Veränderung der Atomanordnung besteht, d. h. dass in der ersten Inductionsphase eine directe chemische Umsetzung des Chlorknallgases eintritt.

Und in der That ist es mir gelungen, eine Thatsache zu constatiren, welche mit fast absoluter Sicherheit auf eine solche chemische Umsetzung hinweist.

§ 11. Auf die in Rede stehende Erscheinung wurde ich bei Anwendung einer neuen Beobachtungsmethode geführt, mit deren Hülfe ich den Verlauf der Induction bei starken Lichtquellen untersuchte. Die in den oben mitgetheilten Versuchen angewendete Methode nämlich leidet an mehreren Mängeln. Zunächst ist sie auf die Benutzung verhältnissmässig schwacher Lichtquellen beschränkt, da man nur bei diesen die Lichtwirkung während einer längeren Dauer der

Bestrahlung verfolgen kann. Stärkere Lichtquellen, bei denen sich das Maximum der Induction sehr schnell herstellt, sind bei dieser Beobachtungsmethode ausgeschlossen, weil hier der rapide Verlauf der Induction es nicht ermöglicht, dieselbe in verschiedenen Stadien zu beobachten.

Ausserdem hat diese Beobachtungsmethode noch einen anderen Nachtheil. Bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure tritt nämlich eine ziemlich bedeutende Wärmemenge auf, welche zunächst das Gasgemisch erwärmen und eine Volumenvermehrung desselben hervorrufen muss. Eine einfache Rechnung erlaubt uns, die Grösse dieser Volumenzunahme für die Einheit der gebildeten Salzsäure annähernd zu bestimmen. Das gesammte Gasgemenge möge das Volumen n haben, die Volumeneinheit wiege a g. Nach Thomsen[1]) ist die Bildungswärme eines Moleculargewichtes Salzsäure:

$$(HCl) = 22000 \text{ Cal.}$$

Also erzeugt die Bildung von einer Volumeneinheit oder a g HCl eine Wärmemenge von:

$$\frac{22000\,a}{36,5} \text{ Cal.}$$

Sei nun die specifische Wärme des Gasgemenges bei constantem Druck c_p, so ist die obige Wärmemenge im Stande, die na g des Gemenges um:

$$\frac{22000\,a}{36,5\;n\,.\,a\,.\,c_p} = \frac{22000^0}{36,5\;n\,.\,c_p}$$

zu erwärmen.

Nun sei der Ausdehnungscoëfficient des Chlorknallgases α, so dehnen sich die n Volumeneinheiten desselben bei der Temperaturerhöhung von:

$$\frac{22000^0}{36,5\,n\,.\,c_p} \quad \text{aus um} \quad \frac{22000\,\alpha}{36,5\,c_p} \text{ Volumeneinheiten.}$$

Die specifische Wärme einer Gewichtseinheit Chlor ist 0,12, die der Gewichtseinheit Wasserstoff 3,41. Nun besteht eine Gewichtseinheit Chlorknallgas aus 35,5 Theilen Chlor und 1 Theil Wasserstoff, mithin müssen wir setzen:

$$c_p = \frac{35,5\,.\,0,12 + 3,41}{36,5} = 0,21.$$

1) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882. p. 18.

Nehmen wir ferner als Ausdehnungscoëfficienten des Chlorknallgases an $\alpha = 0{,}00366$, so ergibt sich die Ausdehnung des Gasgemenges bei Bildung einer Volumeneinheit Salzsäure gleich 10,5; d. h.:

Jedes Volumen Salzsäure, das gebildet wird, ist im Stande, durch seine Bildungswärme das Gasgemenge um mehr als das Zehnfache des zur Salzsäurebildung verbrauchten Volumens auszudehnen.

Aus dieser grossen Ausdehnung bei der chemischen Umsetzung des Chlorknallgases erklären sich die dabei auftretenden Explosionserscheinungen.

In Uebereinstimmung hiermit kann man an unserem Apparate bei Anwendung einer starken Lichtquelle in den ersten Augenblicken der Bestrahlung eine sehr beträchtliche Volumenvermehrung beobachten. So konnte man bei dem in den zuletzt beschriebenen Versuchen angewandten Insolationsgefässe durch eine etwa 2 Secunden dauernde Bestrahlung mit dem weissen, nur durch die Wasserschicht hindurchgegangenen Lichte der Petroleumlampe eine Volumenvermehrung hervorbringen, welche ein Zurückweichen des Wasserindex um nahezu 200 Scalentheile zur Folge hatte. Diese selbe Erscheinung muss, wenn auch in geringerem Maasse, auch bei bedeutend schwächerer Lichtintensität eintreten, und sie kann möglicher Weise im Stande sein, im Beginn der Wirkung die durch die Salzsäureabsorption hervorgebrachte Volumenverringerung zu verdecken, und somit störend auf die Beobachtung der Inductionserscheinungen zu wirken.

Ferner ist zu bedenken, dass die Absorption der Salzsäure im Wasser eine, wenn auch sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, weshalb man bei der bis jetzt befolgten Beobachtungsmethode niemals sicher ist, dass die in einem bestimmten Theile der Beobachtungszeit gemessene Volumenabnahme auch wirklich die Menge der in dieser selben Zeit gebildeten Salzsäure angibt. Erst nach Beendigung der Beobachtungen und nach Verdunkelung des Insolationsgefässes kann man mit Sicherheit behaupten, dass während der ganzen Dauer der Bestrahlung eine bestimmte Salzsäuremenge gebildet

worden ist, die sich eben als Differenz des vorher und des nachher vorhandenen Gasvolumens ergibt.

§ 12. Aus diesen Gründen verliess ich die alte Beobachtungsmethode, um zu einer neuen überzugehen, welche darin besteht, die Wirkung starker Lichtquellen bei möglichst kurzer Dauer der Bestrahlung zu untersuchen. Diese momentane Dauer der Bestrahlung suchte ich zuerst dadurch zu erreichen, dass ich einen in der Mitte mit einer Oeffnung versehenen Pappschirm zwischen der Petroleumlampe und dem Insolationsgefäss so herabfallen liess, dass nur während der Dauer des Falles das Licht durch die Oeffnung des Schirms zu dem Insolationsgefäss gelangen konnte. Dabei ergab sich das Resultat, dass der Index des Capillarrohres im Moment der Bestrahlung plötzlich nach der Seite der abnehmenden Zahlen hin ausschlug, um ebenso schnell in seine ursprüngliche Lage zurückzukehren; es fand also eine plötzliche Volumenvermehrung des Gases statt, die jedoch sehr schnell wieder verschwand. In der folgenden Tabelle ist in der ersten Horizontalreihe der erste Ausschlag des Index, in der zweiten die bei der Bestrahlung gebildete Salzsäuremenge in Theilen der willkürlichen Scala des Capillarrohres angegeben. Die Zahlen der ersten Horizontalreihe geben also die Grösse der ersten plötzlichen Volumvermehrung, die der zweiten die dauernde Volumenabnahme des Gases an. Die einzelnen Beobachtungen wurden in Pausen von je 2 Minuten vorgenommen, um die Induction zu vermeiden.

Versuchsreihe E.

I.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittel
Erster Ausschlag	3	2	2	2	2	2	2	2	2,1
Gebildete Salzsäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Es zeigt sich also zunächst, dass selbst bei dem intensiven weissen Licht der Petroleumlampe, welches schon in der ersten Minute eine so grosse Salzsäuremenge zu bilden im Stande ist, dass der Wasserindex die ganze 500 Scalentheile betragende Capillarröhre durchläuft, die chemische

Wirkung einer gewissen Zeit bis zu ihrem Eintreten bedarf, dass also auch hier eine Induction stattfindet und im ersten Momente der Bestrahlung keine Salzsäure gebildet wird.

Es muss aber möglich sein, bei derselben plötzlichen Bestrahlung eine messbare Salzsäurebildung zu erzielen, wenn man das Gas vorher in den Zustand höherer Induction versetzt. Zu diesem Zwecke wurde der Versuch in der Weise angestellt, dass man das Gas zunächst durch das Licht der Lampe stark inducirte, darauf wiederum beschattete und dann die momentane Bestrahlung eintreten liess, sobald der Index zur Ruhe gekommen war. Dabei ergab sich die

Versuchsreihe F.

I.

Nr.	1	2	3	Mittel
Erster Ausschlag	2	3	1	2
Gebildete Salzsäure	2	1	1	1,3

Eine Wiederholung dieser Versuche an einem späteren Tage ergab die

Versuchsreihe E.

II.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Mittel
Erster Ausschlag	2	3	1	2	2	1	3	3	3	2	2	2,2
Gebildete Salzsäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

und Versuchsreihe F.

II.

Nr.	1	2	3	4	5	Mittel
Erster Ausschlag	1	3	2	2	2	2
Gebildete Salzsäure	1	1	1	1	1	1

Bei diesen Versuchen war es höchst auffallend, dass der erste Ausschlag bei dem nicht inducirten Gase fast genau ebenso gross, jedenfalls nicht kleiner war, als bei dem inducirten, während im ersten Falle die gebildete Salzsäuremenge Null, im zweiten mehr als einen Scalentheil betrug.

Dass die Zahlen der ersten Horizontalreihe einer jeden Tabelle nicht genau übereinstimmen, hat seinen Grund wohl weniger in Fehlern des Capillarrohrs, als vielmehr in der

ungleichen Dauer der einzelnen Bestrahlungen, da der Fallmechanismus ein sehr primitiver war und unregelmässig functionirte. Ausserdem waren die bei dieser Versuchsanordnung erzielten Ausschläge so klein, dass es wünschenswerth schien, eine stärkere Lichtquelle anzuwenden. Gleichzeitig war ich bestrebt, die Dauer der Bestrahlung so kurz als möglich zu gestalten, um die Versuche in der reinsten Form anstellen zu können.

§ 13. Ich ging daher dazu über, als Lichtquellen die Entladungsfunken von Leydener Flascher zu benutzen, deren Dauer fast als momentan anzusehen ist, und deren Intensität man durch Vergrösserung der Flaschenzahl beliebig steigern konnte.

Bei diesen Versuchen war die innere Belegung i (Fig. 5) der Leydener Batterie B mit der äusseren a durch eine Leitung verbunden, in welche ein Funkenmikrometer M eingeschaltet war. Die Leydener Batterie wurde durch eine von einem Gehülfen gedrehte Influenzmaschine geladen, deren einer Pol P fortdauernd mit der inneren Belegung verbunden war, während der andere Pol P' ebenso wie die äussere Belegung der Batterie zur Erde abgeleitet wurde. Sobald also die Spannung genügend war, um den Luftwiderstand zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikrometers zu überwinden, sprang zwischen ihnen ein Funke über. Um die Bedingungen der Entladung bei den verschiedenen aufeinanderfolgenden Funken möglichst gleich zu machen, wurden die Kugeln des Mikrometers fast vollständig mit Schellack überzogen, sodass nur an den inneren, einander zugewandten Seiten der Kugeln je eine kleine blanke Metallfläche frei blieb, woran der Funken überspringen musste.

Das Funkenmikrometer war dem Insolationsgefäss gegenüber in einer Entfernung von ca. 35 cm aufgestellt; die Funkenlänge variirte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 6 und 12 mm. Sobald ein Funke sich gebildet hatte, wurde die Influenzmaschine ausser Thätigkeit gesetzt und bis zur nächsten Beobachtung eine Pause von 2 Minuten gemacht.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe E.

III.

Nr.	1	2	3	4	5	Mittel
Erster Ausschlag	6	8	4	6	5	5,8
Gebildete Salzsäure	0	1	0	1	1	0,6

Ferner wurde das Gasgemenge mit Hülfe der Petroleumlampe inducirt, darauf beschattet und die Wirkung eines electrischen Funkens beobachtet, welchen man überspringen liess, sobald der Wasserindex zur Ruhe gekommen war.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe F.

III.

Nr.	1	2	Mittel
Erster Ausschlag	4	4	4
Gebildete Salzsäure	5	5	5

Mithin werden auch bei dieser noch viel kürzeren Bestrahlungszeit und bedeutend grösseren Lichtintensität die vorigen Resultate vollkommen bestätigt.

§ 14. Um den Verlauf der Induction bei schneller Aufeinanderfolge momentaner Bestrahlungen zu untersuchen, wurde abwechselnd die Wirkung von 1, 2 und 3 Funken beobachtet, die man in möglichst kurzen Intervallen hintereinander zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers überspringen liess. Um die bei einem jeden Versuche erzeugte Induction des Gases bis zum Beginn der nächsten Beobachtung wieder aufzuheben, genügte nach den Versuchen mit 1, 2 und 3 Schlägen eine Pause von resp. 1, 3 und 6 Minuten. Bei den Versuchen mit zwei und mehr hintereinanderfolgenden Funken konnte nicht die chemische Wirkung eines jeden einzelnen Schlages, sondern nur die gesammte im Laufe des betreffenden Versuchs gebildete Salzsäuremenge gemessen werden, da der Wasserindex des Capillarrohres noch infolge einer electrischen Entladung in Bewegung war, wenn schon der neue Schlag erfolgte. Dagegen konnte man die plötzliche Ausdehnung des Gases bei jedem einzelnen Schlage beobachten, da dieselbe fast momentan vor sich geht, während die durch Absorption der gebildeten Salzsäure eintre-

tende Volumenverminderung eine verhältnissmässig sehr langsame Bewegung des Index zur Folge hat. Man sieht daher bei diesen Versuchen den Index infolge der Absorption der entstandenen Salzsäure ziemlich stetig in Richtung der wachsenden Zahlen sich bewegen, aber im Momente einer jeden electrischen Entladung einen plötzlichen Sprung nach den abnehmenden Zahlen hin und fast ebenso schnell wieder zurück machen.

Die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlenwerthe sind in nachfolgenden Tabellen enthalten:

Versuchsreihe G.

I.									II.								
1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge			1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge		
Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl
1.	6	0	6.	5 5	3	10.	5 5 5	8	1.	3	0	4.	4 4	2	7.	? ? ?	6
2.	8	1							2.	3	0						
3.	4	0	7.	6 6	3	11.	5 5 5	5	3.	4	0	5.	3 3	2	8.	? ? ?	6
4.	6	1	8.	6 6	4							6.	3 3	2			
5.	5	1	9.	5 5	3	12.	4 4 5	11									
Mitt.	5,8	0,6		5,5 5,5	3,2		4,7 4,7 5	8		3,3	0		3,3 3,3	2		? ? ?	6

Aus den Mittelwerthen der Tabelle G können wir auf die durch jeden von drei aufeinander folgenden Funken gebildete Salzsäuremenge schliessen und erhalten so als

Gang der Induction.

	I.			II.		
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3
Salzsäure	0,6	2,6	4,8	0	2	4

Analoge Versuche wurden später mit einem anderen Capillarrohr angestellt, dessen Durchmesser 2 mm betrug

und etwa doppelt so gross war, als der des alten; gleichzeitig wurde die Intensität und Länge der Funken bei Anwendung vier grosser Leydener Flaschen bedeutend vergrössert.

Es ergab sich die

Versuchsreihe G.

III.

	1 Schlag		2 Schläge			3 Schläge		
	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl
	3	4	12.	2 2	12	17.	2 2 2	18
	2	4	13.	2 2	10	18.	1 2 2	17
	1	4	14.	2 2	11	19.	2 1 2	15
	2	5	15.	2 2	10	20.	2 1 2	15
	2	4	16.	1 2	9			
	2	4						
	2	5						
	2	5						
	2	5						
	1	5						
	2	5						
t.	1,9	4,5		1,9 1,9	10,4		1,7 1,7 1,7	16,2

IV.

1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge		
Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl	Nr.	Erster Ausschlag	HCl
1.	1	2	14.	1 1	9	20.	2 3 2	18
2.	1	4	15.	1 1	12	21.	2 1 2	23
3.	1	3,5	16.	2 2	10	22.	2 2 2	16
4.	2	2,5	17.	1 1	9,5			
5.	1	2	18.	2 1,5	10			
6.	1	4	19.	1 2	10			
7.	2	2						
8.	1	4						
9.	1	3						
10.	1	3						
11.	1	4						
12.	1	5						
13.	1,5	5						
	1,2	3,4		1,4 1,4	10,1		2 2 2	19

Daraus folgt als

Gang der Induction.

	III.			IV.		
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3
Salzsäure	4,5	5,9	5,8	3,4	6,7	8,9

Durch Beobachtung der Wirkung von 1 bis 4 rasch aufeinander folgender Funken fand sich die

Versuchsreihe H.

I.								II.							
1 Schlag		2 Schläge		3 Schläge		4 Schläge		1 Schlag		2 Schläge		3 Schläge		4 Schläge	
Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl	Erster Ausschlag	HCl
1	3	2	12	2		2		2	6	2	13	2		2	
0,5	3	2		2	19	2	27	2	5	2		2	21	2	39
2	6	1	10	2		2		2	5	1	10	1,5		3	
		1		2		2		2	5	2		2		1	
		2	11	2	16	2		2	5	2	12	2	23	2	
		2		2		2	26	2	5	1		1		2	40
				2		2		2	5	2	13	2		2	
				2	17	2		2	5,5	1		2	29	2	
				2						2	14	1			
										2		2			
										1	14	2	28		
										2		2			
										2	16				
										2					
Mittel 1,2	4	1,7	11	2	17,3	2	26,5	2	5,2	1,7	13,1	1,8	25,2	2	33,5

Hieraus ergibt sich als

Gang der Induction.

	I.				II.			
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 4	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 4
Salzsäure .	4	7	6,3	9,2	5,2	7,9	12,1	14,3

Bei allen diesen Versuchen variirte die Zwischenzeit zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Funken von 2 bis 10 Secunden, ohne dass es möglich gewesen wäre, in jedem Versuche diese Zeit genau gleichmässig zu gestalten oder zu messen. Ebenso ist auch die Intensität und Dauer der einzelnen Funken in jedem Versuche nicht als genau gleich anzunehmen, da diese Dinge von zu vielen veränderlichen äusseren Umständen abhängen. Durch diese Aenderungen sind wohl die nicht ganz unerheblichen Abweichungen in den einzelnen Versuchsreihen entstanden.

Den Gang der Induction durch eine Reihe momentaner Bestrahlungen habe ich auch noch auf eine andere Weise

festzustellen gesucht, indem ich eine Anzahl electrischer Funken in Zwischenpausen von je einer halben Minute aufeinander folgen liess und die durch einen jeden von ihn gebildete Salzsäuremenge beobachtete.

Dabei fand sich die

Versuchsreihe J.

	I.	II.	III.
Durch Schlag	Gebildete Salzsäure	Gebildete Salzsäure	Gebildete Salzsäure
1	5	2	5
2	7	6	9
3	9	10	12
4	7	14	13
5	10	15	14
6	11	15	16
7	12	16	16
8	13	21	—
9	—	20	—

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass man das Chlorknallgas durch eine Reihe einzelner momentaner Bestrahlungen in ganz derselben Weise induciren kann, wie durch stetige Bestrahlung.

§ 15. Aber noch ein anderer, wichtiger Schluss ist aus den vorstehenden Beobachtungen zu ziehen. Betrachten wir die Versuchsreihen E bis H, so sehen wir, dass der erste Ausschlag bei jeder einzelnen Reihe, und so lange keine Aenderung in der Lichtquelle eintritt, auch in zwei aufeinanderfolgenden Reihen, fast denselben Werth hat, jedenfalls bei steigender Induction keine Zunahme zeigt.

So ergibt sich für den ersten Ausschlag in dem Versuche E III, wo die durch jeden Funken gebildete Salzsäuremenge 0,6 Scalentheile beträgt, die Zahl 5, 8, und in F III, wo bei derselben Lichtintensität wegen vorgeschrittener Induction die Salzsäuremenge 5 durch jeden Funken gebildet wurde, ist der erste Ausschlag nicht nur nicht grösser, sondern im Mittel sogar kleiner als vorher, nämlich gleich 4. Ebenso sehen wir in den Versuchsreihen G und H, dass der erste Ausschlag auch bei 3 und 4 aufeinanderfolgenden Schlägen stets denselben Werth hat, obwohl bei dem ersten

Schlage z. B. in H II die Salzsäuremenge 5,2, bei dem vierten Funken aber 14,3 gebildet wird. Also: die Grösse des ersten Ausschlages ist unabhängig von der Menge der gebildeten Salzsäure, unabhängig von dem Stande der Induction.

Es ist daher nicht möglich, die plötzliche Volumenvermehrung im Momente der Bestrahlung als eine Folge der bei der Salzsäurebildung auftretenden Wärme zu betrachten. Denn die bei der chemischen Umsetzung gebildete Wärmemenge muss mit der erzeugten Salzsäuremenge proportional wachsen, und wenn auch wegen des mit zunehmender Temperatur wachsenden Wärmeverlustes durch Leitung die durch die Wärme erzeugte Ausdehnung der gebildeten Salzsäure nicht vollständig proportional zu sein braucht, so muss sie doch eine starke Abhängigkeit von ihr zeigen. Der von uns beobachtete erste Ausschlag aber erweist sich als vollständig unabhängig von der erzeugten Salzsäuremenge, kann also nicht als eine durch die Bildungswärme derselben hervorgebrachte Ausdehnung aufgefast werden. Ueberhaupt weist schon der rapide Verlauf der ganzen Erscheinung, besonders das sehr schnelle und plötzliche Zurückgehen des Wasserindex nach dem ersten Ausschlage darauf hin, dass wir es nicht mit einer Wärmeausdehnung zu thun haben, welche bei so geringen Temperaturdifferenzen nur allmählich wieder verschwindet.

§ 16. Wenn demnach die plötzliche Volumenzunahme des Chlorknallgases im Moment der Bestrahlung nicht von der bei der Salzsäurebildung erzeugten Wärme herrührt, worin kann sie sonst ihren Ursprung haben? Eine Möglichkeit, gegen welche allerdings der am Ende des vorigen Paragraphen angeführte Grund ebenfalls spricht, wäre die, dass wir es mit einer Erwärmung zu thun haben, welche unmittelbar durch die im Chlor absorbirten Lichtstrahlen hervorgebracht wird. Budde hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass das Chlor sich im Licht beträchtlich ausdehnt[1]) und hat diese Ausdehnung zunächst einer Dissociation der Chlormole-

1) Budde, Pogg. Ann. **144.** p. 213. 1871.

cüle zuschreiben wollen. Als er jedoch später fand[1]), dass die Ausdehnung mit einer nicht unerheblichen Temperaturerhöhung verbunden ist, und dass auch das Brom dieselbe Erscheinung zeigt, so wandte er sich der Erklärung zu, dass die Volumenvergrösserung eine directe Wärmewirkung der im Chlor absorbirten blauen und violetten Strahlen sei. Um zu prüfen, ob unsere Volumenvermehrung etwa mit der von Budde gefundenen Erscheinung identisch sei, wiederholte ich zunächst die Budde'schen Versuche an einem nach Art des Leslie'schen Differenzialthermometers eingerichteten Gefässe. Zwei mit Hähnen h und h' (Fig. 6) geschlossene, aus je 2 Kugeln ab, $a'b'$ von je 8, resp. 5 cm Durchmesser bestehende Glasgefässe waren durch ein 2 mm weites, 50 cm langes, zweimal umgebogenes Capillarrohr verbunden. Die Gefässe wurden mit concentrirter Schwefelsäure oder mit destillirtem Wasser beschickt, sodass die Flüssigkeit die Capillarröhre vollständig und die Kugeln b und b' bis zur Hälfte erfüllte. Um die Kugel a mit Chlor zu füllen, wurde der Apparat so schräg aufgestellt, dass die Flüssigkeit fast vollständig nach b hinüberfloss, und sodann wurde durch den Hahn h ein Glasrohr hindurchgeführt, das möglichst tief in die Flüssigkeit eintauchte, und durch welches das auf die gewöhnliche Art erzeugte und gereinigte Chlor hindurchstrich; die Kugel a' blieb mit atmosphärischer Luft gefüllt. Stellte man den so vorbereiteten Apparat bei geschlossenen Hähnen wieder so auf, dass die Kugeln a und a' sich in gleicher Höhe befanden, nachdem man in das Capillarrohr durch geeignetes Schütteln eine Chlorblase i als Index eingeführt hatte, und bestrahlte a und a' gleichmässig mit Sonnenlicht, während b und b' vor Licht geschützt waren, so bewegte sich der Chlorindex in der Capillarröhre sehr schnell nach b' hin. Das Chlor dehnte sich also im Licht viel stärker aus als die Luft. Jedoch war der Apparat gegen schwächere Lichtquellen sehr unempfindlich, und auch die stärksten Funken der Leydener Batterie vermochten keine Volumenvermehrung des Chlors hervorzubringen, selbst wenn die Ku-

1) Budde, Pogg. Ann. Ergbd. 6. p. 477. 1873.

gel *b* vollständig vor der Bestrahlung geschützt und die Kugel *a* nur wenige Centimeter von dem Funkenmikrometer entfernt war.

Schon aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass die von Budde beobachtete Lichtwirkung keineswegs mit der von uns am Chlorknallgas gefundenen identisch ist. Bis zur Gewissheit kann man dies dadurch beweisen, dass die geringste Beimengung von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff, welche die Budde'schen Versuche gar nicht stört, die oben beschriebene plötzliche Volumenvermehrung des Chlorknallgases sofort vernichtet. Ueberhaupt ist dieser erste Ausschlag mit der chemischen Wirkung unzertrennlich verbunden; sobald das Gas im Photometer durch irgend eine beabsichtigte oder unbeabsichtigte Verunreinigung photochemisch unempfindlich wird, d. h. keine oder nur sehr wenig Salzsäure zu bilden vermag, hört der erste Ausschlag vollständig auf.

§ 17. Da sich also keine andere Erklärung dieser Erscheinung als stichhaltig erweist, so bleibt nichts anderes übrig als die Annahme, dass im Momente der Bestrahlung die Zahl der Gasmolecüle, und daher das Volumen des Gases eine Vermehrung erfährt. Eine Aenderung der Molecülzahl aber ist identisch mit einer chemischen Veränderung des Gasgemisches, und wir haben also in dem Auftreten des ersten Ausschlages einen Beweis dafür, dass in dem Gasgemisch während der ersten Inductionsphase thatsächlich eine chemische Veränderung vor sich geht.

Die Volumenzunahme verschwindet fast ebenso schnell, wie sie gekommen ist, mithin ist dieser Zustand des Gases, in welchem die Zahl seiner Molecüle grösser ist als vorher, nur ein Zwischenstadium von momentaner Dauer, unmittelbar darauf setzen sich die Atome wieder zu derselben Zahl von Molecülen zusammen wie vorher. Zu derselben Zahl, aber nicht zu denselben Molecülen; denn die Bestrahlung hat in der ersten Inductionsphase eine chemische Veränderung hervorgebracht, da ja nachher das Gas zur Salzsäurebildung unter Bedingungen fähig ist, unter denen es vorher nicht im

Stande war, Salzsäure zu erzeugen (vgl. § 10). Also findet bei der Bestrahlung zunächst eine Umlagerung der Molecüle statt, und die plötzlich eintretende und ebenso plötzlich wieder verschwindende Volumenzunahme, die wir beobachten, ist hervorgebracht durch eine Dissociation der Atome, die während des chemischen Umsatzes eintritt.

Wir haben also hier den ersten Fall vor uns, wo man die als Vorbedingung der chemischen Umsetzung theoretisch vorausgesetzte Dissociation thatsächlich beobachten kann.

Jetzt wird die Thätigkeit des Lichtes bei dem chemischen Processe klarer. Die den Atomen durch das absorbirte Licht zugeführte Energie bringt (vermuthlich bei den Zusammenstössen der Molecüle) eine Dissociation hervor, infolge deren eine Umlagerung der Atome eintritt; dabei bleibt zwar die Anzahl der Molecüle dieselbe wie vorher, aber die Anordnung der Atome zu Molecülen ist eine neue; mit anderen Worten: Durch die Wirkung des Lichtes wird eine Zwischensubstanz gebildet, aus welcher dann später Salzsäure entsteht. Diese Bildung der Zwischensubstanz geschieht ohne Aenderung der Molecülzahl; nur im Momente der chemischen Umsetzung tritt eine Dissociation ein, die als schnell vorübergehende Volumenvermehrung beobachtet wird.

§ 18. Ehe wir der Frage nach der Natur dieser Zwischensubstanz näher treten, wollen wir noch eine andere Untersuchung anstellen. Wenn der erste Ausschlag von der Dissociation herrührt, so wird die Grösse dieses Ausschlages proportional sein der Anzahl der zersetzten Atome, also auch der Anzahl der daraus entstehenden Molecüle der neuen Verbindung. Diese neue Verbindung wird durch die Wirkung des Lichtes hervorgebracht; da nach vollendeter Induction die Salzsäurebildung proportional der Lichtintensität ist, so liegt die Frage nahe, ob auch schon während der ersten Phase der Induction die chemische Umsetzung, d. h. die Bildung der Zwischensubstanz proportional ist der Intensität des Lichtes. Wir müssen daher untersuchen, ob die diese

chemische Umsetzung begleitende Dissociation, d. h. der erste Ausschlag der Lichtintensität proportional ist.

Zu diesem Zwecke wurde die Leydener Batterie und das Funkenmikrometer auf einen beweglichen Wagen gestellt und die Verbindung der Batterie mit der Electrisirmaschine durch bewegliche Drähte vermittelt, sodass man die Entfernung der Funken von dem Insolationsgefässe in gewissen Grenzen beliebig variiren konnte, ohne dass in der electrischen Leitung eine Veränderung eintrat, welche die Intensität der Funken von einer Stellung zur anderen hätte ändern können. Die Entfernungen des Funkenmikrometers von dem Insolationsgefässe wurden so gewählt, dass sie sich wie die Quadratwurzeln der Zahlen 1, $^1/_2$, $^1/_3$ und $^1/_4$ verhielten, und zwar betrugen sie 70, 49,49, 40,41 und 35 cm. Die Intensitäten des auf das Chlorknallgasphotometer fallenden Lichts verhielten sich demnach wie 1:2:3:4. Die betreffenden Punkte waren durch Stecknadeln fixirt, die in einem senkrecht zur Vorderfläche des Insolationsgefässes über dasselbe hinweg gespannten horizontalen Faden befestigt waren. Ein dünner Faden, an welchem ein Loth hing, wurde nun jedesmal an der betreffenden Nadel über den festen Faden geschlungen, und der Wagen mit den electrischen Apparaten so verschoben, dass der Lothfaden in der Mitte zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers herabhing.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe K.

	I.			II.			III.			IV.			
Lichtintensität	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4
Erster Ausschlag	3	7	10	11	18	40	14	30	42	9	16	25	30
" "	4	8	11	12	20	33	14	31	45	8	17	25	32
" "	—	—	—	—	—	29	16	33	42	9	—	—	32
" "	—	—	—	—	—	32	—	—	—	—	—	—	35
Mittel	3,5	7,5	10,5	11,5	19	33,5	14,7	31,3	43	8,7	16,5	25	32,2
berechnet	—	7,0	10,5	—	23	34,5	—	29,4	44,1	—	17,4	26,1	34,8

Versuchsreihe K.

	V.				VI.				VII.			
Lichtintensität	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Erster Ausschlag	10,5	19,5	33	37	11	24	31	40	10	18	24	43
" "	10,5	21	33	40	12	21	28	46	10	20	27	41
" "	10	22	28	39	12	21	29	46	10	20	27	42
" "	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	10,3	20,8	31	38,7	11,7	22	29,3	44	10	19,3	26	42
berechnet	—	20,6	30,9	41,2	—	23,4	35,1	46,8	—	20	30	40

Die als Lichtintensitäten angegebenen Zahlen 1, 2, 3 und 4 beziehen sich blos auf das Verhältniss der Lichtstärke in einer Versuchsreihe, die absoluten Intensitäten sind in den verschiedenen Reihen je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre an den betreffenden Tagen, nach der Zahl der angewandten Leydener Flaschen und der Grösse der benutzten Funken sehr verschieden. Die letzte Horizontalreihe der Tabellen ist aus dem für die Intensität 1 gefundenen Ausschlage unter der Voraussetzung berechnet, dass der Ausschlag der Lichtintensität proportional ist. Wenn die beobachteten Zahlen von den so berechneten auch im einzelnen manche Abweichungen zeigen und auch untereinander nicht sehr gut übereinstimmen, so ist dies nicht zu verwundern, da die Intensität der Funken trotz aller Vorsichtsmassregeln niemals völlig constant ist und mit der Feuchtigkeit der die Kugeln des Mikrometers umgebenden Luft, sowie besonders stark mit der zufälligen Anwesenheit von Staubtheilchen in derselben variirt. Jedoch zeigen die beobachteten Zahlen im Mittel eine so nahe Uebereinstimmung mit den berechneten, und die Abweichungen sind nach beiden Seiten so gleichmässig vertheilt, dass wir die Proportionalität zwischen der Lichtintensität und der Grösse des ersten Ausschlages als erwiesen annehmen können. Somit wäre die Annahme bestätigt, dass die Menge der während der ersten Inductionsphase gebildeten Zwischensubstanz proportional ist der Intensität der wirkenden Lichtes.

§ 19. Was wir bis jetzt über die mit dem Chlorknallgas in der ersten Inductionsphase vorgehende Veränderung in

Erfahrung gebracht haben, ist Folgendes: Die Veränderung des Gasgemisches ist eine chemische, es bildet sich eine neue, im reinen, nicht inducirten Chlorknallgas nicht vorhandene chemische Verbindung; dieselbe hat das gleiche Volumen wie das Gas, aus dem sie entstanden ist, sie ist keine Salzsäure, sonst würde sie vom Wasser absorbirt werden; im Momente der chemischen Umsetzung findet eine theilweise Dissociation der vorhandenen Gasmolecüle statt.

Gibt es nun eine Verbindung von H und Cl, welche die verlangten Eigenschaften besitzt? Wenn auch die einzige Verbindung von H und Cl, die wir kennen, nämlich HCl während der ersten Inductionsphase nicht gebildet werden kann, so wäre es immerhin denkbar, dass noch irgendwelche andere, ungesättigte und daher unbeständige Verbindungen von H und Cl existirten, welche bei unserem Phänomen als Zwischensubstanz auftreten könnten. Da jedoch sowohl H als Cl zweiatomige Elemente sind, so ist ausser HCl keine einheitliche Verbindung von ihnen denkbar, die dasselbe Volumen besitzt, wie das Chlorknallgas, woraus sie entstanden ist. Man müsste sich den Vorgang also etwa so vorstellen, dass aus 2 Molecülen H_2 und Cl_2 1 Molecül H_2Cl (oder vielleicht auch HCl_2) gebildet wird, und ein freies Atom Cl (resp. H) als Molecül bestehen bleibt. Dann müsste man annehmen, dass aus diesen beiden Molecülen bei fortdauernder Bestrahlung 2 Molecüle HCl entstehen, während sie sich im Dunkeln zu H_2 und Cl_2 zurückbilden. Wenn diese Vorstellungsweise auch nicht als vollständig unmöglich zu verwerfen ist, so scheint sie mir doch eine ausserordentlich geringe Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, da wir schwerlich annehmen dürfen, dass diese unbeständigen Verbindungen und dissociirten Atome, von deren Anwesenheit die Induction abhängt, sich so lange in dem Gase erhalten sollten, als der Zustand der Induction nach Aufhören der Bestrahlung noch fortdauert.

Dagegen scheint eine andere Annahme mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Das Gasgemenge nämlich, welches zu unseren Versuchen dient, steht über Wasser, besteht also nicht aus einem Gemenge von trockenem H und Cl, sondern

enthält auch Wasserdampf. Nach den Versuchen nun, welche Dixon[1]), Traube[2]), Müller-Erzbach[3]), Horstmann[4]) u. a. über die Abhängigkeit der Verbindungsfähigkeit verschiedener explosibler Gasgemische, besonders CO und O, H und O, N und O, von dem anwesenden Wasserdampf angestellt haben, lag es nahe, zu untersuchen, ob der Wasserdampf nicht auch bei dem vorliegenden chemischen Processe eine wesentliche Rolle spielt.

Zu diesem Zwecke wurde das Insolationsgefäss J und das Gefäss d (Fig. 4) statt mit Wasser mit möglichst concentrirter Salzsäure gefüllt, um die Spannung des Wasserdampfes und die Zahl der Wassermolecüle in dem Gasgemisch möglichst zu verringern. Nachdem einige Tage Chlorknallgas durch den Apparat geleitet worden war, wurden Beobachtungen angestellt, wobei als Lichtquelle das weisse, durch kein farbiges Absorptionsmittel geschwächte Licht der Petroleumlampe diente. Bei unseren früheren, mit der gleichen Lichtquelle angestellten Versuchen (vgl. § 12) war die Salzsäurebildung so stark, dass der Index in der ersten Minute die ganze über 500 mm betragende Länge des Capillarrohres c durchlief; jetzt aber fing nach wenigen Minuten der Induction eine ganz langsame Bewegung des Index an, welche nach einiger Zeit den constanten Werth von etwa 10 mm in der Minute annahm. Die Wirkung war also bis auf weniger als den 50. Theil geschwächt. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches mit neu gefülltem Apparat ergaben dasselbe Resultat.

Dass die langsame Bewegung des Index wirklich durch die verringerte photochemische Intensität des Gasgemisches verursacht war, und nicht etwa dadurch, dass die durch das

---

1) Dixon, Rep. of the Brit. Assoc. Swansea. 1880. p. 503; Proc. Roy. Soc. **37.** p. 56. 1884; Journ. Chem. Soc. Lond. 1886. p. 94 u. 384; Beibl. **6.** p. 267. 1882; **8.** p. 788. 1884; **11.** p. 3 f. 1887.

2) Traube, Chem. Ber. **18.** p. 1877, 1887, 1890, 1894. 1885; Beibl. **10.** p. 69. 1886.

3) Müller-Erzbach, Pogg. Ann. **136.** p. 53. 1869; Chem. Ber. **18.** p. 3239. 1885.

4) Horstmann, Chem. Ber. **10.** p. 1626. 1877; **12.** p. 64. 1879.

Licht gebildete gasförmige Salzsäure durch die flüssige Säure des Insolationsgefässes, da diese fast vollständig concentrirt war, nur langsam absorbirt werden konnte, ersahen wir daraus, dass nach erfolgter Verdunkelung des Insolationsgefässes die Bewegung des Index nach wenigen Secunden aufhörte und nur noch einige Millimeter betrug. Es wird also bei gleicher Lichtstärke in dem trocknen Gase viel weniger Salzsäure gebildet als in dem feuchten, über Wasser stehenden. Diese Unempfindlichkeit des Gasgemenges kann auch nicht einer etwaigen schädlichen Contactwirkung des bei dieser Anordnung im Chlorknallgas befindlichen Salzsäuredampfes zugeschrieben werden, da bei der Bildung von Salzsäure aus feuchtem Chlorknallgas in jedem Augenblicke eine viel grössere, noch nicht im Wasser absorbirte Menge gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in dem Gasgemenge enthalten ist, als bei unserem Versuche.

§ 20. Nachdem sich so die günstige Wirkung des Wasserdampfes bei der langsamen Salzsäurebildung durch verhältnissmässig schwaches Licht unzweifelhaft gezeigt hatte, ging ich zu der Untersuchung über, ob auch bei der durch intensives Licht oder starke Erhitzung eintretende Explosion des Chlorknallgases die Anwesenheit des Wasserdampfes von Einfluss ist. Zu diesem Zwecke wurde bei dem genau so wie im letzten Versuche eingerichteten Apparate in das Glasrohr r_6 zwischen dem Gefässe d und dem Condensationsgefäss ein kleiner Glasapparat mit Kautschukverbindungen eingeschaltet, welcher aus einem geraden Glasrohr bestand, das zu zwei kleinen Kugeln a und b (Fig. 7 und 8) von 3 cm Durchmesser aufgeblasen und an drei Stellen 1, 2, 3 zu sehr feinen capillaren Röhrchen ausgezogen war. Das electrolytisch entwickelte Chlorknallgas durchströmte also zuerst unseren früheren Apparat (Fig. 5), dann den kleinen Kugelapparat (Fig. 8) und ging dann durch ein Glasrohr in das ausserhalb des Fensters stehende Condensationsgefäss über. Nachdem das Gas lange genug durch die Kugeln hindurchgeströmt war, wurde der Strom unterbrochen, zuerst die letzte, dann die erste Auszugstelle abgeschmolzen, und endlich wurden durch Abschmelzen der mittleren, fein ausgezogenen Röhre

die beiden Glaskugeln von einander getrennt. Die Glasröhre muss an den betreffenden Stellen sehr fein ausgezogen sein; denn das Abschmelzen muss mit einer möglichst wenig heissen Flamme sehr schnell erfolgen, sonst tritt Explosion ein. Als Schmelzlampe bewährte sich nach mehrfachen verunglückten Versuchen ein Bunsenbrenner, dessen obere Röhre abgeschraubt war, sodass das Gas in einer sehr kleinen, schwach leuchtenden Flamme direct aus der kleinen, in der unteren Röhre befindlichen Oeffnung in die freie Luft ausströmte.

Brachte man eine so gefüllte Kugel in Sonnenlicht, so explodirte sie mit nicht merklich geringerer Heftigkeit, wie eine mit ganz feuchtem Chlorknallgas gefüllte, und auch bei Erhitzung in einer Flamme trat sehr bald Explosion ein. Als ich aber zwischen das Gefäss *d* und den Kugelapparat noch eine mit Phosphorsäureanhydrid und Bimsstein gefüllte, etwa 80 cm lange, U-förmig gebogene Röhre einschaltete, um das Gas noch besser zu trocknen, so änderte sich die Erscheinung. Diffuses Tageslicht brachte gar keine oder nur eine sehr langsame, ohne jede explosionsartige Erscheinung vor sich gehende Umsetzung des Gases zu Salzsäure hervor; im directen Sonnenlicht erfolgte nach einigen Secunden der Induction eine ziemlich plötzliche Verbindung des Gasgemisches ohne Explosion, es war nur ein fahler Lichtschein in der Kugel und ein sehr schwaches knisterndes Geräusch zu bemerken. Nur in sehr starkem Sonnenlicht konnte in vereinzelten Fällen die Explosion hervorgebracht werden. Die langsame Bildung der Salzsäure bei schwachem Licht machte sich durch eine allmähliche Abnahme der Farbe des in der Kugel eingeschlossenen Gases geltend. Die Menge der gebildeten Salzsäure wurde dadurch constatirt, dass man die Kugel nach erfolgter Bestrahlung im Dunklen unter Wasser öffnete. Dasselbe schiesst in die mit Salzsäure gefüllte Kugel wie in einen leeren Raum hinein, während es in einer mit Chlorknallgas gefüllten Kugel nur ganz allmählich wegen der langsamen Absorption des Chlors bis zur Hälfte aufsteigt.

Die langsame und allmähliche Salzsäurebildung konnte aber auch bei feuchtem Gase unter Anwendung schwacher

Lichtquellen oder bei langsamem Erwärmen in einem Oelbade beobachtet werden, wo je nach der Zeitdauer der Licht- oder Wärmewirkung ein verschiedener Bruchtheil des in der Kugel enthaltenen Gases in Salzsäure umgewandelt wurde. Auch die Salzsäurebildung unter Lichtschein und schwachem Geräusch zeigte sich bei feuchtem Gase unter der Einwirkung von schwachem, diffusen Tageslicht.

In einer Flamme erhitzt, explodirte das trockene Gas etwas später, aber mit annähernd derselben Heftigkeit, wie das feuchte.

Die Erscheinungen des trockenen Chlorknallgases sind also ihrer Qualität nach dieselben, wie die des feuchten, sie unterscheiden sich nur dem Grade nach und verlangen zu derselben Wirkung eine weit grössere Lichtintensität, resp. eine grössere Erwärmung. Dasselbe scheint nach L. Meyer[1]) auch bei den anderen von der Anwesenheit des Wasserdampfes abhängigen Reactionen der Fall zu sein. Uebrigens hat Dixon bei der Verbindung von CO mit O, welche im feuchten Zustande unter Explosion vor sich geht, bei trockenem Gase ebenfalls einen durch das Gefäss gehenden Flammenschein beobachtet.[2])

§. 21. Um das Verhalten des trockenen und feuchten Chlorknallgases besser vergleichbar zu machen, wurde folgende Versuchsanordnung eingeführt. Unser Apparat (Fig. 4) wurde hinter dem Hahne h_1 bei α abgeschnitten und nun mit einer Kautschukverbindung die in Fig. 8 abgebildeten Apparate angefügt. Bei α schloss sich zunächst ein U-förmig gebogenes, zu einer Kugel e von 5 cm Durchmesser aufgeblasenes Glasrohr an, an welches die U-förmige, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenröhre T_1 angeblasen war. Dann folgte, durch Kautschukverbindungen befestigt, der kleine in Fig. 9 noch einmal dargestellte Kugelapparat K_1, darauf ein Röhrensystem r_9, welches in seinem ersten verticalen Theil eine zweite mit Phosphorsäureanhydrid und Bimsstein gefüllte Trockenröhre T_2 und in der oberen U-förmigen

1) L. Meyer, Chem. Ber. **19.** p. 1099. 1886. Beibl. **10.** p. 589. 1886.
2) Dixon, Proc. of the Roy. Soc. Lond. **37.** p. 56. 1884.

Röhre eine Kugel f von 5 cm Durchmesser trug. Endlich war an dem freien Ende von r_9 durch Kautschukverbindungen der in Fig. 7 dargestellte Kugelapparat K_2 befestigt, und dann folgte das Rohr r_{10}, welches zu dem Condensationsgefäss führte. Die Kugel e wurde mit concentrirter Salzsäure, die Kugel f mit Wasser etwa bis zur Hälfte gefüllt.

Der kleine Apparat K_1 (Fig. 9) bestand aus einer 6 cm langen Glasröhre a von 2 cm lichter Weite, an welche eine 20 cm lange, etwa 1 cm weite Röhre b T-förmig angesetzt war. An die Enden des Rohres a waren 2 Kugeln c und d von 3 cm Durchmesser angeblasen, welche in eine 6 mm weite Glasröhre übergingen. Zu beiden Seiten der Kugeln war die Röhre an der Stelle 1, 2, 3 und 4 sehr fein ausgezogen. Bevor dieser Apparat in den Chlorknallgasapparat eingefügt wurde, wurde das Rohr a von b aus mit Phosphorsäureanhydrid nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt und dann das Rohr b wenige Centimeter über a abgeschmolzen. Erst dann wurde der Apparat K_1 zwischen T_1 und T_2 eingefügt. Bei allen diesen Manipulationen wurde darauf geachtet, dass die Phosphorsäure in a blieb, und kein Theil des Pulvers in die Zwischenröhren oder die Kugeln eindrang.

Das in dem electrolytischen Gefäss a entwickelte und in den Kugeln $b\,b'$ gewaschene Chlorknallgas wurde also zunächst in der Kugel e (Fig. 8) und darauf in dem Rohr T_1 getrocknet, durchströmte den Apparat K_1, die zweite Trockenröhre T_2, sättigte sich in der Kugel f mit Wasserdampf und strömte dann durch den Kugelapparat K_2 und das Rohr r_{10} in das Condensationsgefäss. Das Trockenrohr T_2 hatte den Zweck, den Uebergang des Wasserdampfes aus f nach K_1 zu verhindern. Nach genügend langer Durchströmung des Apparates wurden die ausgezogenen Stellen ausser 3 in der Reihenfolge 7, 5, 1, 4, 6, 2 abgeschmolzen, sodass man zwei Kugeln mit feuchtem Chlorknallgas und eine Kugel mit getrocknetem Gase besass. Die zweite Kugel d (Fig. 9) von K_1 blieb in Verbindung mit dem Rohr a, um das in ihr befindliche Gas durch die längere Berührung mit der Phosphorsäure womöglich noch stärker zu trocknen. Nun liess man alle Kugeln im Dunkeln mehrere Wochen liegen, schmolz

dann auch die Kugel *d* von dem Rohr *a* ab und setzte alle vier an einem Tage gewonnenen Kugeln demselben Tageslichte aus. Dabei ergaben sich genau dieselben Resultate, wie bei den oben (§ 20) mitgetheilten Versuchen, und zwischen den Kugeln *c* und *d* des Apparates K_2 zeigte sich kein Unterschied, obgleich die zweite bedeutend länger mit der Phosphorsäure in Berührung gewesen war, als die erste.

§ 22. Ueberblicken wir die oben mitgetheilten Beobachtungen noch einmal im Zusammenhange, so lehrt uns zunächst der in § 19 beschriebene Versuch, dass bei der langsamen Salzsäurebildung durch das Licht der Petroleumlampe schon ein oberflächliches Trocknen durch concentrirte Salzsäure genügt, um die photochemische Wirkung sehr erheblich, bis etwa auf $^1/_{60}$, abzuschwächen. Ebenso sehen wir bei stärker getrocknetem Gase die Differenz zwischen dem Verhalten von feuchtem und trocknem Chlorknallgas desto auffallender, je weniger intensiv die Lichtquelle ist: Bei diffusem Tageslicht von gewisser Stärke explodirt feuchtes Gas, trockenes bleibt unverändert, bei etwas grösserer Intensität, wo feuchtes Gas ebenfalls zur Explosion gelangt, verbindet sich das trockene unter Flammenschein und leisem Geräusch, im intensivsten Sonnenlicht endlich explodirt trockenes Gas ebenso wie das feuchte. Bei keinem unserer Versuche können wir behaupten, absolut trockenes Gas benutzt zu haben, da es wohl überhaupt unmöglich ist, ein Gas vollständig von Wasserdampf zu befreien. Aber die unvollkommene Entfernung des Wasserdampfes in unseren Versuchen genügte, um das Chlorknallgas gegen wenig intensive Lichtquellen vollständig unempfindlich zu machen. Wir können daher mit voller Bestimmtheit behaupten, dass die allmähliche chemische Umsetzung des Chlorknallgases unter Wirkung schwacher Lichtquellen, daher auch alle diejenigen Erscheinungen, welche Bunsen und Roscoe und ich selbst bei der Untersuchung der photochemischen Induction beobachtet haben, nur unter Mitwirkung des Wasserdampfes zu Stande kommen. Dagegen ist es möglich und sogar sehr wahrscheinlich, dass bei sehr starker Bestrahlung oder sehr grosser Erwärmung die Explosion auch bei absolut wasserfreiem Gase erfolgen würde;

denn bei der grossen Affinität zwischen H und Cl ist es nicht wohl denkbar, dass die Verbindung dieser Elemente bei genügend gesteigerter Atombewegung nicht direct vor sich gehen sollte.

Da wir nun früher gezeigt haben, dass bei der langsamen Salzsäurebildung zunächst eine Zwischensubstanz auftreten muss, da wir ferner gesehen haben, dass die Existenz einer lediglich aus H und Cl entstehenden Zwischensubstanz ausserordentlich unwahrscheinlich ist, und da es sich endlich herausgestellt hat, dass dieser chemische Process nur unter Mitwirkung des Wasserdampfes vor sich geht, so drängt sich von selbst die Ansicht auf, dass der Wasserdampf mit in die chemische Verbindung eingeht, dass die Zwischensubstanz ein Verbindungsproduct von H_2O mit Cl und H oder einem dieser beiden Elemente ist. Wir würden also etwa zu der Vorstellung gelangen, dass zunächst durch die Einwirkung des Lichtes (vermuthlich bei den Zusammenstössen mit Cl) der Wasserdampf zersetzt wird, dass dabei aus H, Cl und dem aus H_2O frei werdenden O eine neue Verbindung entsteht, welche dann bei fortdauernder Bestrahlung mit einem Theil des vorhandenen H HCl bildet, während der andere Theil des Wasserstoffes sich mit dem frei werdenden O wieder zu H_2O vereinigt. Dadurch wäre es erklärlich, wie selbst eine sehr geringe Menge Wasserdampf (streng genommen genügte ein einziges Molecül) die Umsetzung einer beliebigen Menge Chlorknallgas nach und nach vermitteln kann.

Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als ja auch im Chlorwasser unter der Einwirkung des Lichts das allerdings flüssige H_2O von Cl zersetzt wird und sich dabei, wie Millon[1]) nachgewiesen hat, gleichzeitig eine der Chlorsäuren bildet. Denkbar wäre demnach für unseren Vorgang etwa folgende Umsetzung:

$$\begin{array}{lccccc} 1. & H_2 + & Cl_2 + & H_2O = & Cl_2O + & 2\,H_2 \\ \text{Vol.} & 1 & 1 & 1 & 1 & 2, \end{array}$$

$$\begin{array}{lcccc} 2. & Cl_2O + & 2\,H_2 = & 2\,HCl + & H_2O \\ \text{Vol.} & 1 & 2 & 2 & 1. \end{array}$$

1) Vgl. Otto, Lehrb. d. anorgan. Chem. 3. Aufl. Braunschw. 1855. p. 365.

Aber es ist ebenso gut möglich, dass irgend eine andere Verbindung von H, Cl und O als Zwischensubstanz eintritt.

Ob es möglich ist, eine dieser Verbindungen in dem inducirten Gase wirklich nachzuweisen, muss einer chemischen Untersuchung überlassen bleiben, welche zu führen weder in meinen Wünschen, noch in meinen Kräften steht. Es genüge der Nachweis, dass eine solche Zwischensubstanz vorhanden sein muss, und dass die Veränderung des Chlorknallgases in der ersten Inductionsphase nicht physikalischer, sondern rein chemischer Natur ist.

§ 23. Die oben entwickelte Ansicht bedarf keiner besonderen Hypothese über die eigenartige Wirkung des Lichts auf die Atom- und Molecularbewegung des Chlorknallgases, sondern schliesst sich der gebräuchlichen Anschauungsweise über das Wesen der Lichtabsorption und der chemischen Umsetzung vollkommen an. Wird ein im Dunkeln entwickeltes Wasserstoffchlorgemisch dem Lichte ausgesetzt, so bringt das in den Chlormolecülen absorbirte Licht zunächst eine gesteigerte Atombewegung hervor. Bevor diese Zeit hat, mit Hülfe der Zusammenstösse die entsprechende Vergrösserung der Molecularenergie, d. h. die entsprechende Temperaturerhöhung hervorzubringen, bewirkt sie eine Vereinigung der Chloratome mit Bestandtheilen (in dem oben als möglich aufgestellten Schema mit dem Sauerstoff) der Wasserdampfmolecüle. Die Menge der so entstehenden Zwischensubstanz ist proportional der Intensität des wirkenden Lichtes. Dieser Process dauert so lange ungestört fort, bis eine gewisse Menge der Zwischensubstanz vorhanden ist. Wenn dies der Fall ist, so haben wir es mit einer complicirten chemischen Reaction zu thun, an welcher vier verschiedene Stoffe theilnehmen: Cl, H, H_2O und die Zwischensubstanz. Jetzt tritt infolge der Massenwirkung, welche die in genügender Menge angehäufte Zwischensubstanz ausübt, eine neue Reaction auf: es bildet sich die erste Salzsäure. Mit diesem Moment ist die erste Phase der Induction beendigt, die zweite Phase beginnt. Zunächst wird in jedem Momente weniger von der Zwischensubstanz zur Bildung von HCl verbraucht, als durch das Licht neu entsteht, die Menge dieser Substanz, also auch

die Induction, befindet sich noch in dem Stadium der Zunahme. Je mehr aber von dem Zwischenstoffe vorhanden ist, desto mehr Salzsäure wird in jedem Augenblicke gebildet, und es wird daher nach einiger Zeit der Moment eintreten, wo in jeder Zeiteinheit die Menge der neugebildeten Zwischensubstanz gerade so gross ist, wie die Menge, welche zur Bildung der Salzsäure in der gleichen Zeit verwendet wird. In diesem Augenblicke hat die zweite Inductionsphase und mit ihr der Vorgang der Induction überhaupt ihr Ende erreicht, es beginnt der stationäre Zustand, in welchem die Salzsäurebildung gleich der Bildung der Zwischensubstanz, und daher beide dem wirkenden Lichte proportional sind.

Hört die Bestrahlung auf, so sinkt der Vorrath an Zwischensubstanz sehr schnell unter das Minimalmaass herab, bei welchem überhaupt noch Salzsäurebildung stattfindet, der übrige Theil zersetzt sich langsam zu H, Cl und H_2O, sodass sich nach einiger Zeit das ganze Gas wieder in dem ursprünglichen, nicht inducirten Zustand befindet. Diese langsame Zersetzung eines Theiles der Zwischensubstanz wird auch während des Vorganges der Induction und der Salzsäurebildung fortdauernd vor sich gehen und trägt auch seinerseits noch etwas zur Verlängerung der Inductionsdauer bei. Dies ist wohl auch die Ursache, warum die Dauer der Induction mit abnehmender Lichtstärke stärker zunimmt, als die Lichtintensität sich verringert, weil die Zurückbildung der Zwischensubstanz nur von dem absoluten Werth ihrer Menge abhängig ist, also bei geringerer Lichtstärke die Menge, die in jedem Augenblick zerstört wird, im Verhältniss zu der neu gebildeten einen grösseren Werth hat, als bei grösserer Lichtintensität.

Zum Schluss möchte ich den hauptsächlichsten Inhalt der obigen Arbeit in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Der von Bunsen und Roscoe versuchte Nachweis dafür, dass bei der photochemischen Verbindung des Chlorknallgases durch das Licht eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet, ist nicht

zutreffend. Vielmehr liegt der Beweis für jene Behauptung in der Thatsache, dass die Menge der gebildeten Salzsäure der Lichtintensität proportional ist.

2) Die erste sichtbare Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas besteht in einer plötzlich auftretenden und ebenso plötzlich wieder verschwindenden Volumenvermehrung des Gases, deren Grösse der Intensität des wirkenden Lichtes proportional, aber unabhängig ist von dem Stande der Induction und der Menge der gebildeten Salzsäure.

3) Diese plötzliche Volumenvermehrung wird hervorgebracht durch eine momentane Dissociation vorhandener Molecüle, die im Momente des chemischen Umsatzes vor sich geht.

4) Dabei wird zunächst noch keine Salzsäure gebildet, sondern eine Zwischensubstanz.

5) Die langsame Salzsäurebildung durch das Licht findet blos bei feuchtem Chlorknallgas statt, trockenes Gas ist für nicht sehr intensives Licht unempfindlich.

6) Unter Einwirkung starker Lichtquellen oder grosser Erwärmung explodirt getrocknetes Chlorknallgas ebenso wie feuchtes.

7) Das Zwischenproduct, welches die photochemische Induction hervorruft, und dessen Annahme diese Erscheinung vollständig erklärt, entsteht höchst wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes.

Berlin, Phys. Inst., August 1887.

III. *Nachtrag zur Abhandlung*[1]: „*Versuch einer Dispersionserklärung etc.*"; *von Franz Koláček.*

1. In obiger Abhandlung (l. c. p. 235) ist für die Grenzfläche zweier verschiedener Media eine Bedingungsgleichung hergeleitet worden, der keine allgemeine Gültigkeit zukommt. Es lag die Aufgabe vor, ξ, η, ζ so zu bestimmen, dass der Gleichungensatz:

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta\xi = 4\pi\mu\frac{du}{\partial t}, \quad \Delta\eta = 4\pi\mu\frac{dv}{dt}, \quad \Delta\zeta = 4\pi\mu\frac{dw}{dt}, \\ \frac{d\xi}{dx} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{d\zeta}{dz} \end{cases}$$

befriedigt werde.

Irrthümlicher Weise wurden Ausdrücke wie:

$$\xi = -\Sigma\mu\int d\tau\frac{dv}{\partial t}\cdot\frac{1}{r}$$

als allgemein gültige Integrale angenommen, und daraus die Bedingung $u\cos nx + v\cos ny + w\cos nz = 0$ hergeleitet. Diese Grenzbedingung ist nicht allgemein gültig, weil sich für ξ, η, ζ Ausdrücke angeben lassen, welche die Gleichungen ohne jeden Vorbehalt befriedigen. Versteht man unter λ' μ' ν' die magnetischen Momente in der Volumeneinheit, führt man vorderhand die beschränkende Annahme, dass diese Momente den magnetischen Kräften $\alpha\,\beta\,\gamma$ proportional seien, nicht ein, so ergibt das Faraday-Maxwell'sche Inductionsprincip Gleichungen von der Form:

$$\frac{dH}{\partial y} - \frac{dG}{\partial z} = \alpha + 4\pi\lambda' \text{ etc.,}$$

welche mit Rücksicht auf die Definitionsgleichungen $4\pi u = d\gamma/dy - d\beta/dz$ etc. übergehen in:

$$\Delta\xi = 4\pi\frac{du}{\partial t} + 4\pi\frac{d}{dt}\left(\frac{d\nu'}{\partial y} - \frac{d\mu'}{\partial z}\right) \text{ etc.}$$

Diesen Gleichungen, sowie der Bedingung $d\xi/dx + d\eta/dy + d\zeta/dz = 0$ genügen Ausdrücke, wie:

$$\xi = -\Sigma\int\frac{du}{\partial t}d\tau\cdot\frac{1}{r} + \frac{dM}{\partial z} - \frac{dN}{\partial y},$$

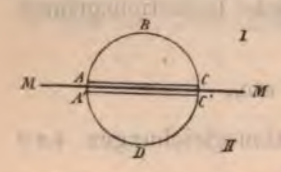
1) Koláček, Wied. Ann. 32. p. 224. 1887.

wenn gesetzt wird:

$$M = \Sigma \int \frac{d\mu'}{\partial t} \cdot \frac{1}{r} \, d\tau, \qquad N = \Sigma \int d\tau \frac{d\nu'}{\partial t} \cdot \frac{1}{r} \cdot$$

An der Grenze hat eben nur die Bedingung $(u - u') \cos nx + (v - v') \cos ny + (w - w') \cos nz = 0$ zu gelten. Handelt es sich dagegen um Schwingungen in einem sich selbst überlassenen Körper, welcher von einer Materie umgeben ist, in welcher weder Leitungsströme, noch dielectrische Polarisationsströme zu Stande kommen können, so besteht die Grenzbedingung $u \cos nx + v \cos ny + w \cos nz = 0$, und mit ihr bleiben alle ferneren Entwickelungen des citirten Aufsatzes aufrecht, wenn man sie auf Schwingungen in einer sich selbst überlassenen Kugel bezieht. Weil von dieser fehlerhaften Bedingung unabhängig, bleibt auch die später entwickelte Dispersionstheorie unverändert.

2. Hält man an dem Faraday-Maxwell'schen Princip fest, dass die in einer geschlossenen Linie inducirte Kraft durch den nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der Zahl der Kraftlinien P gegeben ist, welche von dieser Linie umspannt werden, postulirt man ferner, dass die inducirte electromotorische Kraft durch ein Linienintegral Q darstellbar ist, zu dem alle Längenelemente obiger Linie beitragen, selbst dann, wenn die Vectorpotentiale $F\ G\ H$ auf dieser Linie discontinuirlich werden, so ergibt sich, falls die Discontinuität auf Flächen eintritt, dass die Tangentialcomponente der Vectorpotential econtinuirlich durch die Discontinuitätsfläche hindurchgehen muss. Es sei (siehe Figur) MM die Trennungsfläche zweier Media I, II,



$A\ B\ C\ C'\ D\ A'$ die geschlossene Linie, und das über dieselbe genommene Integral $= Q$. Man postulire ferner $P = Q$. Zu beiden Seiten dieser Gleichung addire man:

$$N = \int_A^C \left[(F - F') \frac{dx}{\partial s} + (G - G') \frac{dy}{\partial s} + (H - H') \frac{dz}{\partial s} \right] ds.$$

Dann repräsentirt $N + Q$ zwei geschlossene Linienintegrale

mit überall continuirlichem $F, G, H,$ und ist infolge dessen gleich zwei Flächenintegralen $ABCA + A'C'DA'$. Die rechte Seite besteht aus einem ungeschlossenen Linienintegral N und zwei Flächenintegralen. Nun ist zwischen den Punkten AC die Lage von AC auf der Fläche vollkommen arbiträr, und ebenso sind es die durch beide Contouren $ABCA$, $A'C'DA'$ gelegten Integrationsflächen. Daraus folgen einerseits Gleichungen, wie:

$$\frac{dH}{\partial y} - \frac{dG}{\partial z} = \alpha + 4.\pi\lambda',$$

andererseits:

$$0 = (F - F') \cos nx + (G - G') \cos ny + (H - H') \cos nz.$$

3. Die Stromcontinuitätsbedingung an einer Grenzfläche wurde im citirten Aufsatze aus der Praemisse hergeleitet, dass die magnetischen Kräfte (in polarer Definition) mit ihren Tangentialcomponenten durch dieselbe continuirlich hindurchgehen. Zur Erläuterung dieser Praemisse diene Folgendes: Es sei die Tangentialcomponente discontinuirlich; dann hat das Arbeitsintegral der magnetischen Kräfte $ACC'A$ (s. Figur) einen endlichen Werth, wenn, was wir voraussetzen wollen, die Normalcomponenten nicht unendlich werden; kann man doch die Strecken AA', resp. CC' unendlich klein wählen. Dann bewegt sich senkrecht durch AC in der Grenzfläche ein flächenförmiger Strom von endlicher Stärke, dessen Maass obiges von Null verschiedenes Arbeitsintegral ist. Solche Ströme sind der jetzigen Electrodynamik fremd. Es ist aber auch in dem Falle, als wir neben räumlichen Strömen noch solchen Flächenströmen eine Existenz zuschreiben wollten, das Continuitätsprincip nicht verletzt. Es ist nämlich leicht zu erweisen, dass in diesem Falle der der Grenzfläche zufliessende räumliche Strom gleich sein muss dem Flächenstrome und dem in das zweite Medium tretenden Raumstrome.

Die Definition der Stromstärke durch ein Arbeitsintegral hat gegenüber den sonstigen electromagnetischen Definitionen den Vortheil, davon unabhängig zu sein, ob das Medium magnetisch polarisirbar ist oder nicht. Denn der Arbeitswerth solcher Kräfte, welche von polarisirten Molecülen

herrührte, ist offenbar Null, wenn die Arbeitslinie geschlossen ist.

4. In der mehrfach erwähnten Abhandlung wurde (l. c. p. 254) bemerkt, dass die daselbst unter Voraussetzung kugelförmiger Molecüle hergeleiteten Dispersionsformeln an die Form des Molecüls nicht gebunden sind. Der Beweis soll hier nachgetragen werden. Es handle sich zuvörderst um die Eigenschwingungen eines sich selbst überlassenen Molecüls. Die zu erfüllenden Gleichungen sind:

$$
\text{(II)} \quad \begin{cases}
4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{1}{k}\right)\frac{d\xi}{dt}=\varDelta\xi, \quad 4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{1}{k}\right)\frac{d\eta}{\partial t}=\varDelta\eta, \\
4\pi\mu\left(\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{1}{k}\right)\frac{d\zeta}{\partial t}=\varDelta\zeta, \\
\xi\cos nx+\eta\cos ny+\zeta\cos nz=0, \quad \frac{d\xi}{\partial x}+\frac{d\eta}{\partial y}+\frac{d\zeta}{\partial z}=0.
\end{cases}
$$

Wir nehmen an, dass die Grössen $\xi\,\eta\,\zeta$ durch voneinander unabhängige Lagrange'sche Coordinaten $\varphi_1\,\varphi_2\,..\,\varphi_m$ ausgedrückt werden können. Hieraus folgt[1]):

$$
\frac{d\xi}{\partial t}=\frac{d\xi}{d\varphi_1}\dot{\varphi}_1+\frac{d\xi}{\partial\varphi_2}\dot{\varphi}_2+\cdots; \qquad \delta\xi=\frac{d\xi}{d\varphi_1}\delta\varphi_1+\frac{d\xi}{d\varphi_2}\delta\varphi_2+\cdots
$$

oder auch:

$$
\begin{aligned}
\dot{\xi}&=a_1\dot{\varphi}_1+a_2\dot{\varphi}_2+\cdots & \delta\xi&=a_1\delta\varphi_1+a_2\delta\varphi_2+\cdots \\
\dot{\eta}&=b_1\dot{\varphi}_1+b_2\dot{\varphi}_2+\cdots & \delta\eta&=b_1\delta\varphi_1+b_2\delta\varphi_2+\cdots \\
\dot{\zeta}&=c_1\dot{\varphi}_1+c_2\dot{\varphi}_2+\cdots & \delta\zeta&=c_1\delta\varphi_1+c_2\delta\varphi_2+\cdots
\end{aligned}
$$

Es lässt sich dann $2T=\int d\tau(\dot{\xi}^2+\dot{\eta}^2+\dot{\zeta}^2)$ darstellen in der Form:

$$
2T=b_{11}\dot{\varphi}_1^{\,2}+2b_{12}\dot{\varphi}_1\dot{\varphi}_2+\cdots
$$

$d\tau$ ist ein Volumdifferential, und die Integration bezieht sich auf das Molecül. Die drei ersten Gleichungen von (II) werden mit $\delta\xi$, $\delta\eta$, $\delta\zeta$ multiplicirt, addirt mit $d\tau$ multiplicirt und über das ganze Volumen integrirt. Man setze:

$$
\frac{d^2\xi}{\partial t^2}\delta\xi=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{d\xi}{dt}\delta x\right)-\tfrac{1}{2}\delta(\dot{\xi}^2), \quad \text{bedenke,}
$$

dass: $\int d\tau(\dot{\xi}\delta\xi+\dot{\eta}\delta\eta+\dot{\zeta}\delta\zeta)=\Sigma\frac{dT}{d\dot{\varphi}_m}\delta\varphi_m$ ist,

1) Die Newton'sche Schreibweise $\partial\xi/\partial t=\dot{\xi}$ ist hier eingeführt.

schreibe für: $\int (\Delta \xi \, \delta \xi + \Delta \eta \, \delta \eta + \Delta \zeta \, \delta \zeta) \, d\tau \ldots\ldots \sum_{m=1} \Phi_m \, \delta \varphi_m$,

berücksichtige die Unabhängigkeit der Grössen $\delta \varphi$. So folgt die Gleichungenreihe $m = 1, 2 \ldots.$

$$\text{(III)} \qquad K\mu \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dT}{d\dot{\varphi}_m} \right) - \frac{dT}{d\varphi_m} \right] + \frac{4\pi\mu}{k} \frac{dT}{d\dot{\varphi}_m} = \Phi_m .$$

Periodische Bewegungen, die von der Amplitude unabhängig sind, treten ein, wenn Φ_m eine lineare Function der Grössen φ, und T von φ unabhängig ist. Letzteres deutet darauf hin, dass $\xi \, \eta \, \zeta$ lineare Functionen der φ sein müssen, sodass gilt:

$$\text{(III}_a) \qquad \xi = \Sigma \varphi_m f_m, \quad \eta = \Sigma \varphi_m g_m, \quad \zeta = \Sigma \varphi_m h_m,$$

wobei $f_m \, g_m \, h_m$ nur noch von $x \, y \, z$ abhängen kann.

Sollen selbständige Schwingungstypen vorkommen, so, dass das Einleiten einer Partialschwingung das Auftreten anderer nicht nach sich zieht, so muss $b_{12} = b_{13} = b_{23} \ldots = 0$ sein, während noch ist:

$$\Phi_1 = a_1 \varphi_1, \quad \Phi_2 = a_2 \varphi_2 \ldots, \quad \Phi_m = a_m \varphi_m .$$

Die Gl. (III) geht dann über in:

$$\text{(IV)} \qquad K\mu \frac{d^2 \varphi_m}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu}{k} \frac{d\varphi_m}{\partial t} = \frac{a_m}{b_{mm}} \varphi_m .$$

Setzt man (III$_a$) in (II) ein, so gewinnt man zur Beurtheilung des geometrischen Charakters der allgemeinen Coordinaten die Gleichungen:

$$\text{(IV}_a) \left\{ \begin{aligned} & \frac{K\mu \dfrac{d^2 \varphi_m}{\partial t^2} + \dfrac{4\pi\mu}{k} \dfrac{\partial \varphi_m}{\partial t}}{\varphi_m} = \frac{\Delta f_m}{f_m} = \frac{\Delta g_m}{g_m} = \frac{\Delta h_m}{h_m} = d_m , \\ & \frac{\partial f_m}{dx} + \frac{dg_m}{\partial y} + \frac{dh_m}{\partial z} = 0, \\ & f_m \cos nx + g_m \cos ny + h_m \cos nz = 0. \end{aligned} \right.$$

d_m hängt weder von t, noch von $x \, y \, z$ ab, und ist mit Rücksicht auf (IV) der Grösse a_m / b_{mm} gleich. Bildet man mit Hülfe von (III$_a$) den Ausdruck für $2\,T$, so folgt wegen $b_{mn} = 0$ die wichtige Relation:

$$\text{(V)} \qquad 0 = \int d\tau \, (f_m f_n + g_m g_n + h_m h_n), \quad m \gtrless n.$$

An diese Gleichung knüpft sich folgender Satz. Sind XYZ von xyz abhängige, die Gleichungen $dX/dx + dY/dy + dZ/dz = 0$, $X \cos nx + Y \cos ny + Z \cos nz = 0$ befriedigende Grössen, hängen ferner die Grössen $\psi_1\, \psi_2 \ldots \psi_m$ von xyz nicht ab, so gilt die Reihenentwickelung:

$$X = \Sigma f_m \psi_m, \quad Y = \Sigma g_m \psi_m, \quad Z = \Sigma h_m \psi_m,$$

wobei sich ψ_m ergibt aus:

$$\psi_m \int d\tau \,(f_m^2 + g_m^2 + h_m^2) = \int d\tau \,(X f_m + Y g_m + Z h_m).$$

Ist $X \cos nx + Y \cos ny + Z \cos nz = 0$ an der Grenzfläche nicht erfüllt, so kann man sich statt XYZ andere Grössen denken, die mit ersteren bis hart an die Oberfläche zusammenfallen, in der Nähe derselben aber so beschaffen sind, dass die Grenzbedingung erfüllt wird. Dann gilt die Reihenentwickelung der Grössen XYZ bis hart an die Oberfläche. Von diesem Satze machen wir folgenden Gebrauch. Es sei $\xi_m\, \eta_m\, \zeta_m$ der von den Stromschwankungen im Molecül herrührende Antheil des $\xi \eta \zeta$ in einem Molecülpunkte, XYZ jener, welcher von den Stromschwankungen im intramolecularen Aether und den Nachbarmolecülen herrührt. Wir setzen:

$$\begin{aligned} \xi_m &= \Sigma \psi_m f_m, & X &= \Sigma \Psi_m f_m \text{ etc.}, \\ \eta_m &= \Sigma \psi_m g_m, & Y &= \Sigma \Psi_m g_m, \\ \zeta_m &= \Sigma \psi_m h_m, & Z &= \Sigma \Psi_m h_m, \end{aligned}$$

wo Ψ_m blos von t abhängt, bedenken, dass $\xi = \xi_m + X$ etc. ist, und setzen in (II) ein. Nimmt man auf $\Delta f_m / f_m = d_m$ Rücksicht, so resultirt, weil noch $\Delta X = \Delta Y = \Delta Z$ Null sein muss, das Gleichungensystem:

$$\text{(VI)} \quad 4\pi\mu \left(\frac{K}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial t}\right)(\psi_m + \Psi_m) = \psi_m d_m, \quad m = 1, 2 \ldots$$

Der Werth des $\xi_m\, \eta_m\, \zeta_m$ an einer ausserhalb des Molecüls gelegenen Stelle ist eine lineare Function von $\psi_1\, \psi_2 \ldots$, weil die Tangentialcomponente der $\xi_m\, \eta_m\, \zeta_m$ an der Grenzfläche des Molecüls continuirlich ist. Dasselbe gilt von der Einwirkung mehrerer Molecüle, falls sie in gleicher Weise schwingen. Der Einfluss der Nachbarmolecüle auf einen Punkt des in Betracht stehenden Molecüls lässt sich somit durch die Formeln darstellen:

$$\xi'_m = \sum_{m=1} F_m \psi_m, \quad \eta'_m = \sum_{m=1} \psi'_m G_m, \quad \zeta'_m = \sum_{m=1} \psi_m H_m.$$

Jede der Functionen $F_m\, G_m\, H_m$ stellen wir durch eine Reihe nach $f_m\, g_m\, h_m$ dar und erhalten so:

$$\xi'_m = \sum_{m=1} f_m \left[\psi_1 a_{1m} + \psi_2 a_{2m} \ldots .\right],$$

$$\eta'_m = \sum_{m=1} g_m \left[\psi_1 a_{1m} + \psi_2 a_{2m} \ldots .\right],$$

$$\zeta'_m = \sum_{m=1} h_m \left[\psi_1 a_{1m} + \psi_2 a_{2m} \ldots .\right].$$

Die Grössen a_{1m} etc. bestimmt man aus:

$$\xi'_m = \sum f_m \Psi'_m, \quad \eta'_m = \sum g_m \Psi'_m, \quad \zeta'_m = \sum h_m \Psi'_m,$$

wobei: $A_{mm} \Psi'_m = \int d\tau \,.\left[f_m \xi'_m + g_m \eta'_m + h_m \zeta'_m\right]$

oder: $A_{mm} \Psi'_m = \psi_1 \,. \int d\tau \left[f_m F_1 + g_m G_1 + h_m H_1\right]$

$+ \psi_2 \int d\tau \left[f_m F_2 + g_m G_2 + h_m H_2\right]$

$+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

und $A_{mm} = \int d\tau \,(f_m^2 + g_m + h_m^2)$.

Daraus folgt:

$$A_{mm}\, a_{rm} = \int d\tau \left[f_m F_r + g_m G_r + h_m H_r\right].$$

Die Grössen a_{rm} hängen vom geometrischen Charakter der allgemeinen Coordinaten, nicht aber davon ab, ob die Gruppe der gleichschwingenden Molecüle durch den Aether erregt wird, oder nicht; auch bleibt ihr Werth ungeändert derselbe, ob wir die Molecüle jedes Leitungsvermögens berauben oder nicht. Thun wir das erstere, $k = \infty$ setzend, denken wir uns ferner die gleichschwingenden Molecüle sich selbst überlassen, also vom umgebenden Aether nicht erregt, so ist für Ψ_m zu setzen $\psi_1 a_{1m} + \psi_2 a_{2m} + \cdots\cdots = \Psi'_m$. Die Gl. (VI) geht über in:

$$(\mathrm{VI_a}) \quad 4\pi\mu \frac{K}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\psi_m + \Psi'_m) = \psi_m d_m, \quad m = 1, 2, 3 \ldots .$$

Multipliciren wir rechts und links mit $d(\psi_m + \Psi'_m)/\partial t$ und addiren alle Gleichungen, so steht links ein vollständiges Differential nach der Zeit, rechts aber hat nur ein Addend diese Eigenschaft. Daraus folgt, dass auch:

$$\sum \frac{d\,\Psi'_m}{\partial t}\,\psi_m$$

ein vollständiges Zeitdifferential sein muss. Dies ist möglich, wenn $\psi_m = d\,\Omega / d\,\Psi'_m$ ist, wo Ω eine quadratische Function von Ψ'_m, also auch von ψ_m ist. Hieraus folgt:

$$\psi_1\,\Psi_1' + \psi_2\,\Psi_2' + \cdots = \frac{d\,\Omega}{d\,\Psi_1'}\,\Psi_1' + \frac{d\,\Omega}{d\,\Psi_2'}\,\Psi_2' \ldots$$
$$= 2\,\Omega = \psi_1\,\frac{d\,\Omega}{\partial\,\psi_1} + \psi_2\,\frac{d\,\Omega}{d\,\psi_2} \cdots$$

oder, weil diese Relation für jedes ψ bestehen muss:

$$\Psi'_m = \frac{d\,\Omega}{d\,\psi_m}.$$

Die Grössen $\xi\ \eta\ \zeta$ in einem Aetherpunkte bestehen aus zwei Theilen. Einer derselben, welcher von den Molecülen herrührt, kann sich im Aether nicht fortpflanzen, weil die Anwendung des Laplace'schen Operationssymbols auf denselben Null gibt. Er selbst hängt von der Stelle des Punktes ab, ist aber offenbar eine lineare Function von $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_m$. Der Mittelwerth dieser Wirkungen, deducirt aus einem Volumen, das gegen die Wellenlänge klein ist, aber viele Molecüle enthält, ist deshalb ein Ausdruck der Form $\Sigma\,A'_m\,\psi_m$ wo die A'_m constante Zahlen sind für dieses Volumen.

Fortpflanzen kann sich nur die von den Stromschwankungen im Aether herrührende Wirkung. Sie wechselt zwar von Ort zu Ort, doch wird zur optischen Wirkung nur der in ähnlicher Weise gebildete Mittelwerth $\bar{\xi}\ \bar{\eta}\ \bar{\zeta}$ gelangen. Pflanzt sich längs der z-Axe eine lineare polarisirte Welle mit in die x-Axe fallenden Schwingungen fort, ist die dieser Richtung entsprechende Dielectricitätsconstante des intramolecularen Aethers K_ξ, so gilt für den Aether:

$$\text{(VII)} \qquad K_\xi\,\mu \,.\, \frac{d^2}{\partial t^2}\left(\bar{\xi} + \Sigma\,A'_m\,\psi_m\right) = \varDelta\,\bar{\xi} = \frac{d^2\,\bar{\xi}}{\partial z^2}.$$

Die von den Stromschwankungen im Aether herrührende Wirkung auf einen Molecülpunkt enthält denselben Zeitfactor wie $\bar{\xi}$; entwickelt man daher dieselbe innerhalb des Molecüls in Reihen, so wird auch jede allgemeine Componente dieser Wirkung denselben Zeitfactor wie $\bar{\xi}$ besitzen, und da in dem gegen die Wellenlänge kleinen Volumen, aus

dem der Mittelwerth $\bar{\xi}$ gebildet wurde, letzterer vom Orte nicht abhängt, so ist auch die allgemeine Componente der Aetherwirkung im Molecül mit $\bar{\xi}$ selbst proportional. Für Ψ_m in (VI) hat man deshalb zu setzen:

$$\Psi_m = a'_m \bar{\xi}_m + \frac{d\Omega}{\partial \psi_m}$$

und die Differentialgleichung für das Molecül lautet:

$$\text{(VIII)} \quad \left\{ \begin{aligned} & 4\pi\mu \left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right] \frac{d\psi_m}{\partial t} - \psi_m d_m \\ & + 4\pi\mu \left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right] \frac{\partial}{dt}\left(\frac{d\Omega}{d\psi_m}\right) \\ & + 4\pi\mu \left[\frac{K}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{k}\right] a'_m \frac{d\bar{\xi}}{\partial t} = 0 \cdot m = 1, 2, 3.. \end{aligned} \right.$$

Die Wirkung eines Molecüls nach aussen nimmt mit der Entfernung sehr rasch ab; so z. B. fällt sie bei kugelförmigen Molecülen mit der dritten Potenz der Entfernung vom Kugelcentrum, wie im öfters erwähnten Aufsatze nachgewiesen ist. Deshalb wird man, falls sich nicht geradezu Molecül an Molecül lehnt, die Wirkung der Nachbarmolecüle gegen die auf sich selbst gerichtete Wirkung eines derselben in erster Näherung vernachlässigen können, Ω entfällt, und die Gleichungen (VII) und (VIII) gehen über in die Dispersionsgleichungen der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand. Dies tritt auch dann ein, wenn die quadratische Function Ω sich auf eine Summe von Quadraten reducirt, also $\Psi'_m = \partial\Omega / \partial\psi_m = a_{mm}\psi_m$ gesetzt werden darf. Diese Annahme über Ψ'_m wurde als sehr plausibel ohne jede Begründung in meinem ersten Aufsatze acceptirt. Sie ist aber eines Beweises fähig. Der Neumann'sche magnetische Inductionscoëfficient ist für die meisten Stoffe, Eisen und Nickel etwa ausgenommen, sehr klein, und infolge dessen die inducirende Wirkung der variablen Magnetismen zu vernachlässigen; aber auch bei Eisen scheint dies, wenigstens für sehr rasche Schwingungen, einzutreten, wie Hertz nachgewiesen hat. Man findet in der Trägheit des Magnetismus eine ausreichende Erklärung hierfür. Ist dies, so ist $\xi = -\Sigma\int(du/dt \,.\, 1/r)dt$ eine an den Grenzflächen continuirliche Function, und dasselbe gilt von ihren Differentialquotienten.

Behufs Nachweises des Satzes $\Psi'_m = d\Omega/\delta\psi_m = a_{mm}\psi_m$, oder behufs Nachweises $a_{rm}=0$, $r \gtrless m$ betrachten wir die Grösse:

$$A_{mm} a_{rm} = \int dt (f_r \overline{F}_m + g_r \overline{G}_m + h_r \overline{H}_m).$$

$\overline{F}_m \overline{G}_m \overline{H}_m$ sind Wirkungen der Nachbarmolecüle auf einen Punkt eines derselben. Begreift man die Wirkung des letzteren auf eben denselben Punkt ein, so ist die totale Wirkung $F_m = \overline{F}_m + \psi_m$ etc. F_m ist dann als Wirkung der Molecüle eine Grösse, die im intramolecularen Aether der Gleichung $\varDelta F_m = 0$, im Molecül aber der Bedingung $\varDelta F_m = d_m . f_m$ Genüge leistet. Wegen:

$$0 = \int dt (f_r f_m + g_r g_m + h_r h_m)$$

für $r \lesseqgtr m$ ist:

$$A_{mm} a_{rm} = \int dt (f_r . F_m + g_r G_m + h_r H_m).$$

Wegen $\varDelta f_r = \varDelta(\overline{F}_r + f_r) = \varDelta F_r = d_r f_r$ folgt:

$$A_{mm} d_r . a_{rm} = \int dt (\varDelta F_r . F_m + \varDelta G_r G_m + \varDelta H_r H_m).$$

Um unser Molecül legen wir eine Kugel, welche alle jene Molecüle (N an der Zahl) enthält, welche auf dasselbe einwirken. Wird die Dimension der Kugel gegen die Länge einer Welle sehr klein vorausgesetzt, so werden alle Molecüle sich in gleichen Umständen befinden. Dies gibt:

$$A_{mm} N d_r a_{rm} = \int d\tau (\varDelta F_r . F_m + \varDelta G_r . G_m + \varDelta H_r . H_m),$$

wobei die Integration über alle Molecularvolumina auszudehnen ist. Die Integration können wir aber ohne weiteres auch auf den intramolecularen Aether ausdehnen, weil daselbst $\varDelta F_r = 0$ ist, ja wir können sie ausdehnen bis an die Grenzfläche einer Kugel mit unendlich grossem Radius, der Raum zwischen beiden Kugelflächen von Molecülen frei gedacht. Dann reducirt sich aber das Integral auf:

$$J = -\int d\tau \left(\frac{dF_r}{dx}\frac{dF_m}{dx} + \frac{dF_r}{dy}\frac{dF_m}{dy} + \frac{dF_r}{dz}\frac{dF_m}{dz} + \ldots \right),$$

weil das Integral über die Oberfläche der Kugel $R = \infty$ von der Ordnung $1/R$ ist. Wegen Stetigkeit von F, dF/dx etc. sind nämlich die Molecüloberflächen bei der Integration nicht zu berücksichtigen. So folgt:

$$A_{mm} N . d_r . a_{rm} = - J$$

und durch Indicesvertauschung:

$$A_{rr} N . d_m . a_{rm} = - J$$

und daraus:

$$A_{mm} d_r a_{rm} - A_{rr} d_m a_{mr} = 0.$$

Nun ist wegen $\Psi'_m = (d\Omega/d\psi_m)$ etc. $a_{rm} = a_{mr}$ und damit für $r \gtrless m$ vermöge der letzten Gleichung $a_{rm} = 0$.

Damit ergeben sich ohne jeden Vorbehalt die Differentialgleichungen der ersten Abhandlung. Ein Unterschied resultirt aus der hier eingeführten Annahme, das die Dielectricitätsconstante des intramolecularen Aethers nicht 1, sondern K_ξ ist, insofern als für unendlich lange Wellen das Quadrat des Brechungsindex nicht eins, sondern der Dielectricitätsconstante des intramolecularen Aethers gleich wird. Letztere ist offenbar mit jener des brechenden Mediums nicht identisch.

Austerlitz bei Brünn, 31. August 1887.

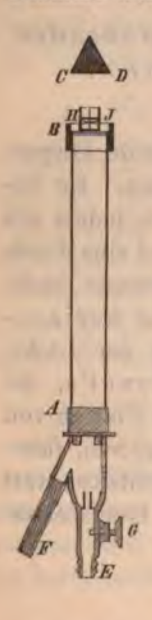
IV. *Notiz zur anomalen Dispersion glühender Metalldämpfe; von A. Winkelmann.*

Im Jahre 1880 hat Hr. Kundt[1]) die anomale Dispersion des glühenden Natriumdampfes nachgewiesen. Er benutzte dazu die Methode der gekreuzten Spectra, indem ein Glasprisma mit verticaler brechender Kante und eine durch Natrium gefärbte Bunsen'sche Flamme, deren intensiv leuchtender Kegel wie ein Prisma mit oben liegender horizontaler brechender Kante wirkte, in den Gang der Lichtstrahlen gebracht wurde. Die Bemühungen Kundt's, die kegelförmige Flamme durch seitlich angebrachte Platten von Glas oder Glimmer in eine prismatische zu verwandeln, führten zu keinem Ziele. — Es schien mir nicht aussichtslos, statt des Bunsen'schen Brenners eine oder mehrere Gebläselam-

1) Kundt, Wied. Ann. **10**. p. 321. 1880.

pen in Anwendung zu bringen, um hierdurch der Flamme eine prismatische Gestalt zu geben; gleichzeitig war beim Gelingen dieses Versuches auch die Möglichkeit gegeben, ausser Natrium noch andere Metalle der Untersuchung zu unterwerfen.

Die ersten Versuche, welche mit spaltförmigen Brennern angestellt wurden, lieferten zwar prismatische Flammen, die Erwärmung des in die Flamme gebrachten Natriums war aber nicht stark und gleichmässig genug, um die erwartete Erscheinung zu zeigen. Erst als ein in der hiesigen Glasfabrik benutzter Fletcherbrenner, auf welchen Hr. Dr. Schott mich aufmerksam zu machen die Güte hatte, in Anwendung kam, wurde das Ziel erreicht. Dieser Brenner (siehe beistehende Figur) besteht nach einigen Abänderungen aus einem 25 cm langen dreieckigen Rohr AB, dessen Dreiecksseite CD 3,5 cm ist. In die Axe des Rohres wird bei E die Luft des Gebläses, seitlich bei F das Gas zugeführt. Oben auf dem Rohre befindet sich ein doppelt übereinander gelegtes eisernes Drahtnetz, welches verhindert, dass die Flamme zurückschlägt. Auf das Drahtnetz ist dann endlich noch eine eiserne dreieckige Fassung geschoben, welche das Drahtnetz festhält und seitlich etwa 0,5 cm höher steht. Zündet man das Gas an und regulirt den Luftzutritt durch die Schraube G, so erhält man eine schöne, schwach sich nach oben verjüngende prismatische Flamme. In diese Flamme wurde das Natrium in folgender Weise eingeführt. Auf das Drahtnetz des Brenners wurde ein aus Eisendraht gebogenes dreieckiges Füsschen HJ von 1 cm Höhe und 2 cm Seite gelegt, und auf dieses ein eisernes Kästchen von gleichen Dimensionen zur Aufnahme des Natriums. Das Füsschen wird sehr bald durch die Flamme bis zur Weissgluht erwärmt, und das Kästchen ebenfalls so heiss, dass eine sehr lebhafte Verdampfung des Natriums eintritt. Durch die seitlich an dem Kästchen vorbeigehenden Flammengase wird bewirkt, dass die



leuchtenden Natriumdämpfe den prismatischen Querschnitt ihres Entstehungsortes beibehalten. Stellt man dann ein Glasprisma mit horizontal brechender Kante auf und lässt den Lichtstrahl (aus einem horizontal orientirten Spalt) etwa 1 cm oberhalb des Kästchens in der Nähe der Kante durch die Natriumflamme gehen, so erhält man auf einem passend gestellten Schirm die von Kundt ausführlich beschriebene Erscheinung sehr deutlich. Wenn bei mehrfach gebrauchtem Kästchen Reste von Natriumoxyd sich an dem Fusse desselben festgesetzt haben und hierdurch eine Ablenkung der Flamme bewirken, kann es vorkommen, dass bei demselben Versuch die charakteristische Verschiebung der hellen Spectralregion in der Nähe des Absorptionsstreifens mehrfach hin- und herschwankt, ein Beweis, dass dann die vertical brechende Kante des glühenden Natriumprismas mehrfach von rechts nach links und umgekehrt verschoben wird. Sorgt man aber dafür, dass die Flamme gleichmässig brennt und keine Ablenkung erfährt, so tritt immer die Erscheinung den Kundt'schen Angaben entsprechend auf und lässt sich so sicher erreichen, dass man dieselbe sehr gut als Vorlesungsversuch zeigen kann. Da die wirksame Flammenbreite nicht gross ist, wurde die Längsausdehnung des Spaltes, die, wie erwähnt, horizotal war, auf 4 mm verkürzt, und zur bequemen Einstellung eine Prismencombination à vision directe benutzt.[1])

Ausser Natrium wurde noch Kalium, Lithium und Thallium untersucht. Beim Kalium konnte in der Nähe der im äussersten Roth befindlichen Absorptionslinie die Ablenkung des prismatischen Bandes auf der einen Seite (nach dem blauen Ende des Spectrums hin) beobachtet werden; auf der anderen Seite des Absorptionsstreifens wurde kein Licht mehr wahrgenommen. Die Versuche mit Kalium gelingen indess nicht entfernt so sicher, wie mit Natrium; das Licht muss unmittelbar über das mit Kalium gefüllte Kästchen

---

1) Der oben beschriebene Brenner wird mit den kleinen Nebenapparaten von dem hiesigen Mechaniker Tegtmeier zum Preise von 20 Mark geliefert.

gesandt werden, um eine hinreichende Absorption durch die Kaliumdämpfe zu erfahren. Die Versuche mit Lithium und Thallium (diese Metalle wurden als Chlorverbindungen angewandt) hatten nur ein negatives Resultat; die Dichtigkeit der glühenden Dämpfe war zu gering.

Jena, Juli 1887.

V. *Ueber eine besondere Art von electrischer Polarisation in Krystallen;*

von F. Tegetmeier und E. Warburg.

(Hierzu Taf. III Fig. 10.)

---

§ 1. Bei einer Untersuchung über die electrische Leitungsfähigkeit von Krystallen in höherer Temperatur stiessen wir auf Erscheinungen, welche eine besondere Art von electrischer Polarisation in gewissen Krystallen anzuzeigen scheinen.

Ein Theil dieser Erscheinungen ist nach Maxwell[1]) schon an der Guttapercha beobachtet worden; genauere Angaben über das Verhalten der Guttapercha haben wir nicht auffinden können, und es ist uns daher nicht möglich, zu sagen, inwieweit das Verhalten der Guttapercha dem Verhalten der von uns untersuchten Krystalle entspricht. Uebrigens schreibt auch Maxwell[2]) die an der Guttapercha nach ihm beobachteten Erscheinungen einem Zustande (condition) zu, welchen man „in Ermangelung einer besseren Bezeichnung Polarisation nennen kann."

Wir haben diese Polarisation an Krystallen beobachtet, welche sich sehr feinen Prüfungsmitteln gegenüber als völlig homogen erwiesen. Bisher konnten die Erscheinungen aus Mangel an Material und Apparat nur im grossen und ganzen festgestellt werden, die genauere Untersuchung bleibt vorbehalten.

---

1) J. C. Maxwell, Treatise on electr. and magn. 1. p. 421. 1873.
2) Ibid. p. 422.

§ 2. Die meisten Versuche wurden am Quarz, und zwar gewöhnlich an 0,5 cm dicken, kreisrunden Platten von 1,5 cm Durchmesser angestellt, welche sich, nach der Kundt'schen[1]) Bestäubungsmethode pyroelectrisch untersucht, völlig homogen erwiesen. Zur Untersuchung kamen fünf senkrecht und drei parallel zur Axe geschnittene fehlerfreie Platten; ausserdem noch verschiedene kleinere, nicht ganz fehlerfreie und theilweise gefärbte Schliffe. Die ebenen Endflächen wurden mit echtem Blattgold, das sehr fest haftet, metallisch belegt.

§ 3. Den Erwärmungsapparat zeigt Figur 10. Er bestand aus einem mit Asbest umwickelten Glasgefäss A, welches in einem Luftbade B erwärmt wurde. Ein Reichert'scher Thermoregulator a hielt die durch das Thermometer b gemessene Temperatur im Raume C constant. Um die zu untersuchenden Platten, welche durch die Oeffnung r in den Apparat gebracht wurden, zu halten, war folgende Vorrichtung angebracht. In die Paraffinklötze g_1 und g_2 waren vier durchbohrte, verticale Messingstäbe $f_1 - f_4$ eingelassen, durch diese liefen dicke Eisendrähte d_1 und d_2, an deren Enden dicke ebene Platten aus Platin e_1 und e_2 angelöthet waren. Die Eisendrähte gingen durch die Oeffnungen o_1 und o_2 der Seitenröhren R_1 und R_2 frei hindurch; es wurde auf diese Weise eine ausgezeichnete Isolation dieser Drähte auch bei höherer Temperatur erzielt. Die Schrauben h_1 und h_2 dienten zum Festschrauben des Eisendrahtes d_2 und der Messinghülse m, in welcher der Eisendraht d_1 lief. Mittelst der Schraube u konnte die Entfernung zwischen e_1 und e_2 regulirt werden.

§ 4. Die zwischen den Platinplatten e festgeklemmten Krystallplatten konnten in den Schliessungskreis einer galvanischen Batterie und eines empfindlichen Thomson'schen Spiegelgalvanometers von Elliott aufgenommen werden, bei welchem 1 Scalentheil Ablenkung einem Strom von $6{,}65/10^{10}$ Ampère entsprach; die Halbschwingungsdauer betrug 2″, das Dämpfungsverhältniss 1,55. Durch Abschalten konnte

1) A. Kundt, Wied. Ann. **20.** p. 592. 1883.

die Empfindlichkeit auf $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ des angegebenen Werthes reducirt werden; die beobachteten Galvanometerablenkungen sind im Folgenden in reducirten Scalentheilen für das nicht abgeschaltete Galvanometer angegeben.

§ 5. Wurden parallel zur Hauptaxe geschnittene Quarzplatten in den Schliessungskreis einer galvanischen Batterie von 19—1600 Volts eingeschaltet, so erfuhr das Galvanometer weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 300° irgend eine Ablenkung, sodass sich der Quarz in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe dem benutzten Apparat gegenüber als vollkommener Isolator und als Condensator von verschwindender Capacität verhielt. Das hohe Isolationsvermögen des Quarzes in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe wurde bei gewöhnlicher Temperatur schon von J. Curie[1]) bemerkt.

§ 6. Ganz anders verhielten sich Quarzplatten, die senkrecht zur Axe geschnitten waren. Eine solche Platte, durch welche noch nie ein electrischer Strom gegangen war, wurde auf 225° erhitzt und, nachdem sie $^1/_2$ Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten war, in den Kreis einer Batterie von 10 Bunsen'schen Elementen eingeschaltet. Das Galvanometer — welches dabei völlig ruhig blieb, wenn der Quarz auf Zimmertemperatur gehalten wurde — zeigte jetzt einen bedeutenden Anfangsausschlag; es trat sodann eine dauernde Ablenkung ein, welche mit der Zeit mehr und mehr abnahm.

Temperatur 225°.

Anfänglicher Ausschlag	.	+1150	Scalenth.
Ablenkung nach	—' 40''	250	„
	5 —	200	„
	10 —	180	„
	30 —	120	„
1 Stunde	— —	100	„
5 Stunden	— —	55	„
16 „	— —	21	„

Die electromotorische Kraft der Batterie hatte in dieser Zeit nur um etwa 2 Proc. ihres Anfangswerthes abgenommen.

Die Abnahme der scheinbaren Leitungsfähigkeit eines

1) J. Curie, Compt. rend. **130.** p. 930. 1886.

Dielectricums mit zunehmender Dauer des Stromes ist von sehr vielen Beobachtern bemerkt und verschiedenen Ursachen zugeschrieben worden.

§ 7. Wurde jetzt die Krystallplatte aus dem Kreise der 10 Bunsen ausgeschaltet und durch das vorher beruhigte Galvanometer geschlossen, so zeigte dieses einen bedeutenden, mit der Zeit abnehmenden Rückstrom im Quarz an.

Anfänglicher Ausschlag .		−550 Scalenth.
Ablenkung nach	2′	− 15 „
	10	− 9 „
	1 Stunde —	− 4 „
	10 Stunden —	− 1 „

Nach 20 Stunden war dieser dem primären Strom entgegengerichtete Rückstrom — welcher der Polarisationsstrom genannt werden soll — vollständig verschwunden. Während der ganzen Dauer dieses Versuches blieben die Metallbelege der Platte fortwährend durch das Galvanometer geschlossen.

§ 8. Wenn die Quarzplatte, nachdem sie abgekühlt und frisch vergoldet war, wieder wie in § 6 untersucht wurde, so erhielt man nur um wenig geringere Werthe für den anfänglichen Ausschlag und die Ablenkung des Galvanometers wie bei der ersten Untersuchung der Platte. Dazu musste aber der polarisirte Quarz bis zum Verschwinden des Polarisationsstromes entladen werden, was 16—20 Stunden in Anspruch nahm.

§ 9. Die Stärke des Polarisationsstroms, beurtheilt nach dem anfänglichen Ausschlag, ist abhängig von der Zeit, welche zwischen dem Oeffnen des primären und dem Schluss des secundären Kreises verstreicht. Z. B.:

Zeit zwischen dem Oeffnen des primären und Schliessen des secundären Kreises	Anfänglicher Ausschlag durch den Polarisationsstrom
—′ 1″	−475 Scalenth.
— 40	−310 „
10 —	− 50 „

§ 10. Die Stärke der Polarisation wächst weiter bis zu einer gewissen Grenze mit der Dauer des primären Stromes.

Bei den folgenden Versuchen wurde der Ausschlag des Polarisationsstromes immer 40″ nach Oeffnen des primären Stromes gemessen und die Dauer des letzteren variirt; nach jedem einzelnen Versuch wurde der Quarz entladen, bis der Polarisationsstrom auf einen sehr kleinen Werth (4 Scalentheile) gesunken war.

Temperatur 220°.

Dauer des primären Stromes	Anfänglicher Ausschlag durch den Polarisationsstrom
2′	−280 Scalenth.
4	314 „
8	343 „
1 Stunde	480 „

§ 11. Als anstatt 10 Bunsen'scher Elemente ein 1000-gliedriger Planté'scher Accumulator (ungefähr 1500 Volts entsprechend) in dem primären Kreis angewandt wurde, ergaben sich zunächst ähnliche Resultate, wie die beschriebenen.

Temperatur 225°.

Primärer Strom.		Polarisationsstrom.
Anfänglicher Ausschlag	+ 70000	Anfängl. Ausschlag 45″
Ablenkung nach 40″ .	25000	nach Oeffnen des
„ „ 5′ .	7000	primären Kreises
		−1900

§ 12. Um über die electromotorische Kraft des Polarisationsstromes wenigstens etwas Näheres zu ermitteln, brachten wir in den primären Kreis einen 800gliedrigen Planté'schen Accumulator und nahmen in den secundären Kreis einen 100gliedrigen Accumulator, dessen electromotorische Kraft 150 Volts betrug, so auf, dass derselbe dem Polarisationsstrom entgegenwirkte. Dabei erfolgte ein Ausschlag und eine Ablenkung der Galvanometernadel im Sinne des Polarisationsstromes, und erst allmählich ging die Ablenkung der Nadel in die entgegengesetzte über. Daraus geht hervor, dass in diesem Falle die electromotorische Kraft der Polarisation des Quarzes den Werth von 150 Volts überstieg.

§ 13. Betrug die im primären Kreise wirkende electromotorische Kraft 19 Volts, so wurde der polarisirte Quarz

durch Entladen nach § 8 wieder nahezu in seinen Anfangszustand zurückgeführt. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn man den erhitzten Quarz durch eine Kraft von 1500 Volt polarisirt. Bei einem Versuch liessen wir diese Kraft 3 Stunden hindurch wirken, wobei die Galvanometerablenkung, die 1 Minute nach Stromschluss 10 000 Scalentheile betrug, auf 400 gesunken war; der hierdurch polarisirte Quarz wurde 8 Stunden lang entladen, wobei der Polarisationsstrom, der 40″ nach Oeffnen des primären Kreises 1900 Scalentheile betrug, auf 3 Scalentheile gesunken war.

Die erkaltete Platte wurde an den Endflächen frisch vergoldet und wie in § 6 bei 232⁰ untersucht, indem 10 Bunsen'sche Elemente in den primären Kreis aufgenommen waren. Es fand jetzt gar keine Ablenkung und kein Ausschlag der Galvanometernadel statt, mochte die Kraft der 10 Bunsen in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung auf den Quarz wirken. Auch wurde ein Goldblattelectroskop durch den erhitzten Quarz in seinem ursprüunglichen Zustand momentan, in seinem jetzigen nur langsam entladen.

Alle zu den Versuchen benutzten, senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Quarzplatten sind augenblicklich in der beschriebenen Weise permanent verändert.

Ob diese Veränderung auch optische Eigenschaften des Quarzes betrifft, haben wir noch nicht untersucht; mit dem blossen Auge ist eine Veränderung nicht wahrzunehmen.

Durch Abschleifen einer 0,05 mm dicken Schicht von den Endflächen wird der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt; die permanente Veränderung betrifft also das Innere des Quarzes.

§ 14. Man kann diese permanente Veränderung zum Theil wieder rückgängig machen, wenn man die grosse electromotorische Kraft, welche sie hervorgebracht hat, in entgegengesetzter Richtung während längerer Zeit anwendet.

Eine wie in § 13 permanent veränderte Quarzplatte wurde in der Hitze 2 Stunden lang in den Schliessungskreis des 1000gliedrigen Accumulators gebracht, sodass die electromotorische Kraft auf die Platte wirkte in einer Richtung ent-

gegengesetzt derjenigen, bei welcher die permanente Veränderung eingetreten war. Die Ablenkung der Galvanometernadel wuchs dabei mehr und mehr und hatte in einigen Stunden ein Maximum erreicht. Als jetzt die Stromstärke wieder zu sinken begann, wurde der Strom unterbrochen, die Platte 2 Stunden lang entladen und dann in den Schliessungskreis von 10 Bunsen'schen Elementen gebracht. Mochte die Kraft der letzteren in dem einen oder in dem anderen Sinne auf die Platte wirken, so wurde nunmehr wieder ein anfänglicher Ausschlag von ungefähr 130 Scalentheilen und nach 1′ noch eine Ablenkung von 20—30 Scalentheilen erhalten.

§ 15. Bei der Discussion der vorstehenden Versuchsergebnisse betrachten wir zuerst den Polarisationsstrom. Dass derselbe nicht electrolytischen Ursprungs ist, geht aus dem hohen, 150 Volts jedenfalls übersteigenden Werth hervor, welchen seine electromotorische Kraft erreichen kann. (§ 12).

Der Polarisationsstrom könnte ferner dielectrischen Ursprungs, d. h. der Entladungsstrom der nach Art der Franklin'schen Tafel geladenen Quarzplatte sein.

Hierbei ist zunächst zu beachten, dass bei gewöhnlicher Temperatur gar kein Ladungs- und Entladungsstrom durch das benutzte Galvanometer beobachtet wurde (§ 6); es müsste also die Dielectricitätsconstante des Quarzes in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe mit steigender Temperatur jedenfalls ungemein stark anwachsen. Eine wie grosse Dielectricitätsconstante dem erhitzten Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe zugeschrieben werden müsste, wenn einzig der Anfangsausschlag von 550 Scalentheilen, (§ 7), als Wirkung eines Stromstosses aufgefasst, für den ganzen Entladungsstrom genommen wurde, lässt sich aus den § 2 und 4 gemachten Angaben berechnen. Ist Q die Ladung, C die electrostatische Capacität electrostatisch gemessen, V die Potentialdifferenz der Belegungen electromagnetisch gemessen, D die Dielectricitätsconstante; ist ferner der Anfangsausschlag durch den Entladungsstrom in Scalentheilen a, c die einem Scalentheil Ablenkung entsprechende Stromstärke in electromagnetischem Maasse, ϑ eine Zeit-

grösse, welche von dem benutzten Galvanometer abhängt, endlich α die Anzahl electrostatischer Einheiten der Electricitätsmenge in einer electromagnetischen Einheit, so hat man:

$$Q = \frac{C.D.V}{\alpha} = a.c.\vartheta.\alpha.$$

C ergibt sich, nach der Kirchhoff'schen Formel[1]) berechnet, zu 0,6 cm.

$$\vartheta \text{ ist } 0{,}77'', \qquad c = \frac{6{,}65}{10^{11}} \ (\S\ 4).$$

Setzt man dann:

$$V = 19.10^8, \qquad \alpha = 30.10^9, \qquad a = 530,$$

so wird:

$$D = 22200.$$

Nach der Intensität beurtheilt, mit welcher der Polarisationsstrom stundenlang andauert (§ 7), würde sich D ungemein viel grösser ergeben.

Aus Versuchen, welche den Anspruch erheben, von den Wirkungen der Leitung, sowie der electrischen Absorption oder dielectrischen Nachwirkung frei zu sein, hat man bisher Werthe von D abgeleitet, welche kaum die Zahl 10 für irgend einen Körper übersteigen.

Boltzmann[2]) und unter seiner Leitung Romich und Nowak[3]) haben aus Versuchen über die electrostatische Fernwirkung dielectrischer Körper abgeleitet, dass bei gewissen Körpern die electrische Polarisation sehr bedeutend mit der Wirkungszeit der electromotorischen Kraft ansteigt, sodass die Dielectricitätsconstante, beurtheilt nach der in längerer Zeit sich herstellenden Polarisation, zuweilen (z. B. für Quarz) den Werth 1000 überschreitet.

Diese Erscheinung ist von Boltzmann[4]) mit dem Namen der dielectrischen Nachwirkung bezeichnet worden, die

1) G. Kirchhoff, Ges. Abh. p. 112.
2) L. Boltzmann, Wien. Ber. **68.** II. p. 21 ff. 1873.
3) Romich u. Nowak, Wien. Ber. **70.** II. p. 380. 1874.
4) L. Boltzmann, Wien. Ber. **68.** p. 82. 1873.

Versuche sind nach ihm von der Wirkung einer Leitung nicht beeinflusst.

Es ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen, wenn die Dielectricitätsconstante von 3 bis zu ∞ wächst, die beobachtete, von Boltzmann mit E bezeichnete Grösse nur von 2,5 bis auf 1 abnimmt.

Jedenfalls ist ein Rückstrom, aus welchem ein Werth der Dielectricitätsconstante von der oben angegebenen Grössenordnung abzuleiten wäre, noch niemals, so viel wir wissen, beobachtet worden.

Wollte man aber gleichwohl zur Erklärung des Polarisationsstromes eine Dielectricitätsconstante 22000 zulassen, so müsste man die weitere Annahme hinzufügen, dass jener hohe Werth sehr klein gemacht werden kann dadurch, dass man den Quarz in der Hitze längere Zeit hindurch einer sehr grossen electromotorischen Kraft aussetzt (§ 13); weiter, dass jener hohe Werth dem Quarz nur in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe, nicht senkrecht zu dieser eigen ist. Diese Annahmen scheinen dem, was über die Eigenschaften der Dielectrica bis jetzt bekannt ist, so wenig zu entsprechen, dass wir vorläufig eine besondere Art electrischer Polarisation im Quarz annehmen, welche von der dielectrischen und electrolytischen verschieden ist. Schon Maxwell hat zur Erklärung der an der Guttapercha beobachteten Erscheinungen eine besondere Art der Polarisation angenommen[1]) und deutet auch an einer anderen Stelle[2]) auf die Möglichkeit einer solchen hin. Natürlich muss dahin gestellt bleiben, ob nicht durch weitere Untersuchungen ein Zusammenhang dieser Polarisation mit der electrolytischen oder dielectrischen sich herausstellt.

§ 16. Jene Polarisation des erhitzten Quarzes in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe durch eine in dieser Richtung wirkende äussere electromotorische Kraft lässt sich mit der Deformation eines elastischen Körpers unter der Wirkung eines äusseren Zwanges vergleichen. Dass die

1) Maxwell, Treatise 1. p. 422.
2) Maxwell, l. c. p. 381.

Polarisation zum Entstehen längere Zeit gebraucht (§ 10) und nach Entfernung der electromotorischen Kraft erst nach längerer Zeit verschwindet (§ 7), entspricht der elastischen Nachwirkung. Die permanente Veränderung unter Wirkung sehr grosser electromotorischer Kräfte (§ 13) entspricht der permanenten Deformation des elastischen Körpers unter Wirkung eines hinreichend äusseren Zwanges.

Auch mit dem Verhalten des Eisens unter Wirkung einer äusseren magnetisirenden Kraft liesse sich eine Parallele ziehen.

§ 17. Ob dem erhitzten Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe eine bestimmte Leitungsfähigkeit im Sinne des Ohm'schen Gesetzes zukommt, scheint nach dem Verhalten des permanent veränderten Quarzes sehr zweifelhaft. Für eine Art Leitung spricht die Thatsache, dass die Polarisation des Quarzes bei isolirten Metallbelegungen mit der Zeit abnimmt (§ 9).

§ 18. Ausser dem Quarz sind so viele Krystalle geprüft worden, als für die Untersuchung geeignete aus dem hiesigen mineralogischen Cabinet erhalten werden konnten, nämlich Turmalin, Topas, Kalkspath, Augit, Schwefelzink, Flussspath, Steinsalz, Beryll. Nur am Kalkspath und Augit wurde eine besondere Polarisation wie am Quarz beobachtet. Ueber gewisse Erscheinungen, welche einige der untersuchten Krystalle, insbesondere das Steinsalz darboten, wird bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden, sobald an ausreichendem Beobachtungsmaterial die Resultate sicher gestellt sind.

Freiburg i. Br., im August 1887. Phys. Labor.

VI. *Magnetische Untersuchungen;* *von G. Wiedemann.*

Ueber den Magnetismus einiger Chrom-, Mangan- und Cobaltverbindungen.

Durch eine Reihe von Untersuchungen[1]) hatte ich gezeigt, dass Verbindungen, welche bei gleichem magnetischen Metallradical analog constituirt sind, mit relativ geringen, durch die Aggregationszustände erklärbaren Abweichungen auch gleichen Molecularmagnetismus besitzen. So sind z. B. die auf den Gehalt von 1 Atom Metall berechneten Magnetismen der Salze des Eisenoxydes untereinander gleich (im Mittel etwa gleich 100), die der Salze des Eisenoxyduls 83,1, des Cobaltoxyduls 67,2, des Manganoxyduls 100,4, des Chromoxyds 41,9.

Umgekehrt hatte sich ergeben, dass eine Aenderung der Constitution auch mit wesentlichen Aenderungen des Molecularmagnetismus verknüpft ist, wie schon die oben für die Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze angeführten Zahlen darthun. Auch das Verhalten des Ferri-, Cobalti- und Manganicyankaliums sprechen hierfür, in denen das magnetische Metall dem bei der Electrolyse negativ erscheinenden Ion angehört, und die sehr viel schwächer magnetisch sind, als die Oxydulsalze derselben Metalle. Ich hatte daraus den gewiss nicht ungerechtfertigten umgekehrten Schluss gezogen, dass eine wesentliche Aenderung des Molecularmagnetismus, bez. des Atommagnetismus des in einer Verbindung enthaltenen Metalls auch eine wesentliche Aenderung der Constitution, nahe gleicher Magnetismen eine analoge Constitution anzeigte.

Durch weitere Versuche hatte sich ergeben, dass die Atommagnetismen der Metalle in den erwähnten Cyanverbindungen des Mangans (31,9), Eisens (15,7) und Cobalts (−0,75) je um den gleichen Werth (67,2 bis 69,2) kleiner sind, als in den Oxydulsalzen, und ferner, dass die Differenz (16,7) zwischen den Atommagnetismen des Eisens im Ferri-

1) G. W., Monatsber. der Berl. Acad. 15. Juni 1865, 2. Juli 1868. Pogg. Ann. **126.** p. 1. 1865, **135.** p. 177. 1868. Decanatsprogramm der Univ. Leipzig. 1876. Wied. Ann. **5.** p. 45. 1878.

cyankalium (15,7) und Ferrocyankalium (— 1,05) nahe dieselbe ist, wie zwischen denen des Eisens in den Eisenoxyd- und -oxydulsalzen (16,9).

Aus diesen Resultaten lässt sich wohl mit ziemlicher Sicherheit der Analogieschluss folgern, wenn es gelänge, normal constituirte Manganoxyd- und Cobaltoxydsalze darzustellen, welche dem Mangani- und Cobalticyankalium in gleicher Weise entsprächen, wie die Eisenoxydsalze dem Ferricyankalium, dass in denselben der Atommagnetismus des Mangans $67{,}2 + 31{,}9 + 16{,}7 = 115{,}8$, Cobalts $67{,}2 + 0{,}75 + 16{,}7 = 84{,}6$ sein müsste, welcher letztere Werth sich auch aus dem Magnetismus des Atoms Cobalt in den Cobaltoxydulsalzen, durch Addition der Differenz der Magnetismen der Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze $67{,}2 + 16{,}9 = 84{,}1$ directer ergibt.

Wenn nun der Atommagnetismus des Cobalts in den sogenannten Cobaltiaksalzen nach meinen früheren Versuchen sehr viel kleiner ist, als der der Oxydulsalze, umsomehr also auch, als der berechnete der Oxydsalze — er ist in einzelnen Fällen nur 26, in anderen 10—14, in den meisten fast Null und schwach negativ —, so dürfte doch wiederum der Schluss nahe liegen, dass diese Salze eine ganz andere Constitution besitzen, als die gewöhnlichen Oxydul- und Oxydsalze. Der Ausspruch des Hrn. Jörgensen[1]) in seinen schönen Arbeiten über die Cobalt- und Chromammonverbindungen — ich hätte hier Cobaltoxydulverbindungen mit Cobaltoxydammoniakverbindungen verglichen, und es wäre nicht zu verwundern, dass solche Verbindungen nicht übereinstimmende Eigenschaften zeigten —, dürfte hiernach doch nicht wohl aufrecht zu erhalten sein.

Im Gegensatz zu den Cobaltsalzen zeigen die durch Behandeln der Kupferoxydsalze mit Ammoniak erhaltenen sogenannten Cuprammonsalze nach meinen Versuchen sehr nahe denselben Atommagnetismus des Kupfers, wie die Kupferoxydsalze selbst. Ich glaubte deshalb, ganz entsprechend den oben ausgeführten Deductionen, nicht annehmen zu dürfen,

1) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 25. p. 425. 1882.

dass, ähnlich wie das Eisen in dem electronegativen Ferrocyan und Ferricyan, so in ihnen das Kupfer in einem besonderen electropositiven Atomcomplex, dem Wasserstoff im Ammonium substituirt, enthalten wäre, wie dies in verschiedener Art Graham, Kolbe und andere Chemiker annahmen. Vielmehr parallelisirte ich das Verhalten des Ammoniaks in diesen Salzen mit dem des Krystallwassers, welches sich ebenfalls einfach zu den unveränderten Salzen addirt.

Es entspricht sicherlich dem gegenwärtigen Standpunkt der Chemie, die verschiedenen Elemente einer Verbindung als zu einem in sich geschlossenen Structurmolecül miteinander verbunden anzusehen und danach zu versuchen, dieselben entsprechend ihren Werthigkeiten zu einer wohl construirten Verbindung zusammen zu ordnen. Es ist aber auch kein Grund abzusehen, weshalb nicht mehrere Molecüle heterogener Stoffe sich aneinander lagern sollen, da wo dies durch die physikalischen Eigenschaften so sehr wahrscheinlich gemacht wird. Wohl hat Hr. Ad. von Baeyer[1]) nicht Unrecht, wenn er der rein chemischen Erforschung der Constitution den Vorzug geben will vor den Schlüssen aus dem physikalisch-chemischen Verhalten, das heisst da wo die aus letzteren gezogenen Folgerungen der gehörigen Allgemeinheit entbehren. Indess wäre es ebenso unrichtig, die Bedeutung der physikalischen Eigenschaften der Körper hierfür zu vernachlässigen, zumal wenn sie so klar und scharf hervortreten, wie z. B. in der Krystallform, Dampfdichte, Wärmecapacität u. s. w., und auch im vorliegenden Fall in dem magnetischen Verhalten.

Sehr eigenthümlich ist das magnetische Verhalten der Chromverbindungen.

Schon in einer früheren Abhandlung hatte ich mitgetheilt, dass im Chromicyankalium ($3KCy + CrCy_3$) der Atommagnetismus des Chroms (42,0) sehr nahe derselbe ist, wie der des Chroms in den Oxydsalzen (41,9) ganz im Gegensatz zu dem Ferricyankalium, welches, wie bereits erwähnt,

1) vgl. v. Baeyer, Chem. Ber. **19.** p. 1797. 1886.

bei ganz analoger Zusammensetzung einen so sehr viel geringeren Atommagnetismus besitzt, als die Eisenoxydsalze. — Aehnlich verhält sich das Chromsulfocyankalium mit dem Atommagnetismus des Chroms 41,1.

Auch das durch Lösen von Chromoxydhydrat in einer ammoniakalischen Lösung von Salmiak erhaltene Tetraminchromchlorid $Cr(NH_3)_4 Cl_3 + H_2O$ besass, in Analogie zu den Cupramonsalzen, den gewöhnlichen Atommagnetismus des Chroms (42,4). Neuerdings ist von Hrn. Jörgensen[1]) eine Reihe schöner Chromammonverbindungen in ganz analoger Weise, wie die Cobaltiakverbindungen, durch Oxydation ammoniakalischer Chromchlorürlösungen dargestellt worden, welche auch in ihrer Zusammensetzung eine grosse Aehnlichkeit mit ersteren haben. Es schien mir von besonderem Interesse, auch diese Verbindungen auf ihr magnetisches Verhalten zu untersuchen. Hr. Jörgensen hatte die grosse Freundlichkeit, mir hierzu seine eigenen Präparate zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm meinen besten Dank sage. Neben denselben wurden einige in meinem Laboratorium dargestellte Verbindungen der Beobachtung unterzogen.

Die Versuche wurden vollständig nach der bereits früher angewendeten Methode mittelst eines Torsionsapparates ausgeführt, weshalb ich auf meine vorige Mittheilung verweise und nur einige veränderte Dimensionen angebe. Der die Salze im festen Zustande aufnehmende flache Kolben hatte etwa 2,5 cm Durchmesser, 8 mm Dicke und fasste bis zu einer Marke an dem ihn tragenden 7,6 cm weiten Rohr 3,6 ccm. Der Torsionsapparat hing an einem 85 cm langen, 0,27 mm dicken, sehr hart gezogenen Draht von Aluminiumbronce. Der Abstand des an demselben befestigten Spiegels von der davor befindlichen Ablesescala betrug 176 cm, der des Spiegels an dem Magnetometer vor dem horizontalen, den Kolben mit der Substanz anziehenden Electromagnet von der zugehörigen Scala 126,5 cm.

1) Jörgensen, J. pr. Chem. N. F. **20.** p. 105. 1879; **25.** p. 83, 321, 341, 398, 409, 414. 1882; **27.** p. 433. 1883; **29.** p. 409. 1884; **30.** p. 1. 1884.

In der folgenden Tabelle bezeichnet, wie früher, M die Ablenkung des Magnetometerspiegels aus der Ruhelage in Scalentheilen bei Einwirkung des Magnets, M_1 die auf die Tangente des einfachen Winkels reducirte Ablenkung, bez. das ihr proportionale Moment des Electromagnetes; T ist der in Scalentheilen gemessene Winkel, um welchen der Spiegel am Torsionsapparat sich beim Oeffnen des magnetisirenden Stromes zurückdreht, wenn während der Schliessung desselben der Spiegel so stand, dass mittelst des Fernrohrs darin der Scalentheil Null erschien. Die Buchstaben J und W geben an, dass das betreffende Präparat von Hrn. Jörgensen oder in meinem Laboratorium dargestellt war.

	M	M_1	T	const $\frac{T}{M_1^2}$
Chlorpurpureochromchlorid (*J*)	314	122,3	65	4346
	213,5	83,9	30	4261
" " " (*W*)	316	123,0	83	5487
	209	82,1	37	5491
Luteochromnitrat (*J*)	312,8	121,9	45	3030
	209	82,1	20,7	3072
Xanthochromchlorid (*W*)	310	120,9	76	5202
	206,5	81,1	34,5	5246
Erythrochromnitrat (*J*)	309	120,4	40	2760
	206	80,9	18,5	2656
Rhodochromchlorid (*J*)	316	123,0	36	2380
	212	83,3	16	2306
" " (*W*)	309,7	120,8	44	3016
	205	80,5	19	2932
Eisenchloridlösung	316,3	123,1	83	5479
	206	80,9	36	5501
Kolben voll Wasser	321	—	0	—
Kolben leer	340	—	3	172

Weiter bezeichnet G das Gewicht des verwendeten Salzes, g das des darin enthaltenen Chromoxyds oder Eisenoxyds; m den um den Magnetismus des Glaskolbens verminderten Werth T/M_1^2 bei den festen Salzen, bez. den um den Magnetismus des mit Wasser gefüllten Kolbens bei den gelösten Salzen; α die relativen Werthe von const. Am/g, wo A das Atomgewicht des betreffenden Metalls, und die Constante so gewählt ist, dass für Eisenchlorid $\alpha = 100$ beträgt, also die relativen Atommagnetismen des Eisens, Chroms u. s. f. in den Salzen. Die Werthe g wurden auf analytischem

Wege bestimmt. Die aus dem Gewicht der Salze und ihrer Formeln berechneten Werthe g sind unter g' daneben verzeichnet. Die Unterschiede zwischen g und g' zeigen, dass einzelne der Salze etwas zersetzt sind, indess sind die Abweichungen nicht so bedeutend, dass sie die im Folgenden gezogenen Schlüsse beeinträchtigen können.

	G	g	g_1	m	α
Eisenchlorid	—	0,3900	—	5479	100
„	—	„	—	5501	100
Chlorpurpureochromchlorid (*J*)	2,220	0,6945	0,6961	4174	40,75
„ „ „	„	„	„	4089	40,05
„ „ „ (*W*)	2,873	0,8930	0,9010	5315	40,47
„ „ „	„	„	„	5319	41,44
Luteochromnitrat (*J*)	2,163	0,4849	0,4857	2858	40,15
„ „	„	„	„	2900	40,65
Xanthochromchlorid (*W*)	2,713	0,8287	0,7872	5030	41,26
„ „	„	„	„	5069	41,59
Erythrochromnitrat (*J*)	2,140	0,4991	0,5273	2588	35,25
„ „	„	„	„	2656	36,16
Rhodochromchlorid (*J*)	1,481	0,4679	0,4649	2208	32,08
„ „	„	„	„	2134	30,99
„ „ (*W*)	1,880	0,5840	0,5902	2844	33,06
„ „	„	„	„	2760	32,95

So ergeben sich im Mittel die folgenden Atommagnetismen für die verschiedenen Salze:

		α
Chlorpurpureochromchlorid	$Cl_2\,(Cr_2\,10NH_3)\,Cl$	40,68
Luteochromchlorid	$Cr_2\,(12NH_3)\,(NO_3)_3\,2H_2O$	40,80
Xanthochromchlorid	$(NO_2)_2Cr_2\,(10NH_3)\,Cl_4$	41,42
Erythrochromnitrat	$\left.\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}\right\}Cr_2\,(10NH_3)\,(NO)_4\,H_2O$	35,70
Rhodochromchlorid	$\left.\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right\}Cr_2\,(10NH_3)\,Cl_4,\ H_2O$	32,27

Hiernach hat in den drei erstgenannten Salzen das Chrom nahezu den gleichen Atommagnetismus, wie in den gewöhnlichen Chromoxydsalzen (41,9), und man würde sie nach ihrem magnetischen Verhalten als Verbindungen von gewöhnlichen Chromoxydsalzen mit Ammoniak auffassen können. Die Abweichungen in den Zahlen sind nicht grösser, als sonst bei anderen festen und gelösten Salzen. Der Magnetismus der beiden anderen Verbindungen, der Erythro- und Rhodochromsalze, ist dagegen bedeutend vermindert. Dabei

ist zu beachten, dass beide die OH-Gruppe enthalten, also gewissermassen als basische Salze angesehen werden könnten.

Bei seinen, nach einer anderen Methode, als der meinigen, ausgeführten Bestimmungen des Atommagnetismus einer Reihe von Verbindungen hatte Hr. Quincke[1]) beobachtet, dass dieser Werth für 1 Atom Chrom in den Oxydulverbindungen grösser war, als in den Oxydverbindungen, im Gegensatz zu dem gerade umgekehrten Verhalten der Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen. Frühere Messungen von mir, welche ich in der Absicht, sie noch weiter durchzuführen, nicht veröffentlicht hatte, bestätigen diese Erfahrung. Es war von Wichtigkeit, dieses verschiedenartige Verhalten an anderen, zwei Salzreihen bildenden Metallen zu untersuchen, wie z. B. namentlich am Mangan und Cobalt. Leider liessen sich bisher Manganoxydsalze nicht wohl rein erhalten. Das Manganisulfat ist nicht gut krystallinisch, die Darstellung des von Mitscherlich beschriebenen Manganalauns ist trotz vieler Versuche weder mehreren der geübtesten Chemiker, wie mir auch persönlich mitgetheilt wurde, noch mir selbst gelungen. Die Existenz von Cobaltoxydsalzen war bisher wohl sehr zweifelhaft.

Desto willkommener waren die neuerdings von Hrn. Kehrmann[2]) dargestellten Doppelsalze, das oxalsaure Manganoxydkali und Cobaltoxydkali, sowie die von Hrn. Christensen[3]) dargestellten, den Oxydsalzen entsprechenden Doppelfluoride des Eisens und Mangans mit Kalium. Beiden Herren bin ich für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie mir ihre Präparate zur Verfügung stellten, zu grossem Danke verpflichtet.

Bei der magnetischen Untersuchung dieser Salze war nur der Abstand der Scalen vom Spiegel des Torsionsapparates (163 cm) und dem des Magnetometers (101 cm) geändert. Die Resultate waren die folgenden.

---

1) Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 302 u. f. 1885.
2) Kehrmann, Chem. Ber. **19.** p. 3101. 1886; **20.** p. 1594. 1886.
3) Christensen, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **35.** p. 57. 151. 541. 1887.

Oxalsaure Doppelsalze.

$3 K_2C_2O_4 + M_2(C_2O_4)_3 + 6 aq.$
(M = Fe, Mn, Cr, Co).

	M	M_1	T	const. $\frac{T}{M_1{}^2}$
Oxalsaures Manganoxyd-Kali .	360,5	175	76	2483
	225	111	30,5	2476
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali .	372	179,9	125	3859
	226	111,5	47,3	3806
Oxalsaures Cobaltoxyd-Kali .	373	181,0	3	1680
Oxalsaures Chromoxyd-Kali .	369,5	178,9	52,7	1646
	224	110,5	20,5	1680
Mohr'sches Salz	368,5	178,4	113,3	3559
	223,5	110,2	44	3621
Lösung von Eisenchlorid . .	364,5	176,5	61,3	1974
	222,5	109,7	24	1990
Kolben voll Wasser	363	175,9	0,7	23
Kolben voll schwefels Kali .	359	174,0	1	33
Kolben voll schwefels. Ammon	366	177,3	1,1	32
Kolben leer	361	175	3	98

Bezeichnet γ das Gewicht des in dem verwendeten Salze enthaltenen Metalls, so ergibt sich unter sonstiger Beibehaltung der früheren Bezeichnungen:

	G	γ	m	α
Eisenchlorid	—	0,2145	1951	100
	—	—	1967	100
Oxalsaures Manganoxyd-Kali .	3,223	0,3615	2385	70,96
	—	—	2378	70,20
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali . .	3,501	0,3393	3761	103,5
	—	—	3708	101,3
Oxalsaures Cobaltoxyd-Kali .	3,189	0,3786	fast 0	fast 0
Oxalsaures Chromoxyd-Kali .	3,628	0,3899	1548	40,82
	—	—	1582	41,39
Mohr'sches Salz	3,189	0,4556	3461	83,43
	—	—	3525	84,33

Hieraus folgen endlich die mittleren Atommagnetismen des Metalls für die untersuchten Salze:

	α
Eisenchlorid	100
Oxalsaures Manganoxyd-Kali . .	70,58
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali . . .	102,4
Oxalsaures Cobaltoxyd-Kali . .	0
Oxalsaures Chromoxyd-Kali . .	41,10
Mohr'sches Salz	83,88

Darnach verhält sich, wie dies auch zum Theil schon früher von mir beobachtet worden ist, das oxalsaure Eisenoxyd-Kali und Chromoxyd-Kali ganz normal; ebenso wie unter den Oxydulsalzen z. B. das Mohr'sche Salz; dagegen ist der Atommagnetismus des Mangans in dem entsprechenden Manganoxydsalz ganz im Widerspruch hierzu kleiner, als in den Manganoxydulsalzen, der des Cobaltoxydsalzes ist sogar Null. Nach der oben p. 453 ausgeführten Rechnung sollten dieselben 115,8 und 84,6 sein. Auch die Differenzen zwischen den letzteren und den beobachteten Werthen für beide Metalle (115,8 — 70,6 = 45,2 und 84,6 — 0 = 84,6) oder zwischen den Werthen für die Oxydsalze und letzteren (100,4 — 70,6 = 29,8 und 67,2 — 0 = 67,2) sind nicht einmal einander gleich, wie bei den sonst untersuchten Salzen.

Ganz ähnliche Anomalien zeigen die Doppelverbindungen des Fluorkaliums mit Manganfluorid und Eisenfluorid. Dieselben ergaben folgende Resultate.

$$4KFl + M_2Fl_6 + 2aq.$$
$$M = Mn, Fe.$$

	M	M_1	T	const. $\frac{T}{M_1^2}$
Lösung von Eisenchlorid . .	362	175,4	147,5	4795
	217	107,3	55,3	4803
Manganifluorkalium	360	174,5	171,3	5627
	218,5	108,0	65,4	5608
Ferrifluorkalium	355	172	490	1657
	214	105,8	179	1599

Nach Abzug des Magnetismus des Glases folgen hieraus unter Beibehaltung der in der vorigen Tabelle benutzten Bezeichnungen:

	G	γ	m	α
Lösung von Eisenchlorid . .	—	0,2702	4795	100
	—	"	4803	100
Manganifluorkalium	3,132	0,6965	5477	43,35
	"	"	5457	43,14
Ferrifluorkalium	4,076	0,9212	1448	88,43
	"	"	"	"

Danach werden die Atommagnetismen des Metalls im:

	α
Eisenchlorid	100
Manganfluorkalium	43,25
Ferrifluorkalium	88,48

Nicht nur der Atommagnetismus des Eisens in der Fluorverbindung ist also wesentlich unter den normalen Werth herabgedrückt, wie dies auch bei anderen festen Salzen vorkommt, sondern noch mehr der des Mangans, wobei sich bestimmte Beziehungen zu dem Verhalten der gewöhnlichen Oxyd- und Oxydulsalze oder der erwähnten oxalsauren Salze nicht herausstellen.

Es dürfte beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse kaum möglich sein, die Ursachen anzugeben, weshalb die innerhalb so weiter Grenzen gültigen Regelmässigkeiten in dem magnetischen Verhalten der chemischen Verbindungen bei den zuletzt untersuchten Salzen Ausnahmen erleiden. Indess möchte darauf hinzuweisen sein, dass Cobaltoxyd und Manganoxyd mit den gewöhnlichen Säuren kaum Salze liefern, die basischen Eigenschaften derselben also sehr gering sind, und demgemäss auch die oxalsauren Doppelsalze und Doppelfluoride sich sehr leicht durch Wasser u. s. f. zersetzen. Dieses letztere, schon den Eisenoxydsalzen eigenthümliche Verhalten, welches sich in der Bildung des relativ schwach magnetischen, colloid gelösten Eisenoxyds in ihren Lösungen kund gibt, ist also bei ihnen in noch viel höherem Grade vorhanden. Es ist nicht unmöglich, dass analoge Verhältnisse auch schon in den festen wasserhaltigen Salzen bestehen könnten, worauf sich dann der geringe Werth des Atommagnetismus ihres Metalls zurückführen liesse.

VII. *Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von Max Planck.*

Dritte Abhandlung.

Gesetze des Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reactionen.

Einleitung.

Die folgende Abhandlung enthält eine Darlegung der Schlüsse, welche das Princip der Vermehrung der Entropie auf die Bedingungen des Eintritts solcher Reactionen zu ziehen gestattet, die mit beliebigen physikalischen und chemischen Veränderungen verbunden sind. Insbesondere ergeben sich daraus die Gesetze des physikalischen und chemischen Gleichgewichts eines Systems sich berührender Körper. Einige speciellere Fälle habe ich bereits in den beiden ersten Abhandlungen, die einen mehr vorbereitenden Charakter tragen, behandelt, es versteht sich jedoch, dass deren Inhalt im wesentlichen in dieser allgemeineren aufgeht; immerhin wird es mir im Hinblick darauf gestattet sein, mich in einigen schon früher erörterten Punkten etwas kürzer zu fassen.

Im ersten Abschnitt werden die fundamentalen Gleichungen entwickelt, welche die Richtung des Eintritts irgend einer Reaction, sowie die Bedingungen des Gleichgewichts zu erkennen gestatten — ihr Inhalt deckt sich der Sache nach vollständig mit der schon vor Jahren von J. W. Gibbs[1]) gegebenen, leider noch viel zu wenig gekannten Theorie; die beiden letzten Abschnitte enthalten Anwendungen jener Gleichungen auf die in Gasgemengen und verdünnten Lösungen vor sich gehenden Reactionen. Dieselben liefern im wesentlichen eine Bestätigung der von Guldberg und Waage begründeten Verwandtschaftslehre, welche sich mithin als eine strenge Folge des Entropieprincips herausstellt. Zugleich wird aber auch im einzelnen nachgewiesen, in welchem Zusammenhang die Guldberg-Waage'schen Affinitäts-

1) J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3. p. 108, 343. 1874/78.

constanten, die bisher nur in derjenigen Gleichung eine Rolle spielten, für die sie eingeführt waren, mit den allgemeinen thermodynamischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe stehen. Dieser Zusammenhang ermöglicht es, den Begriff der Avidität in absolutem Sinne zu definiren, er vermittelt auch den Aufschluss über den Einfluss, welchen Temperatur und Druck auf den Eintritt einer Reaction haben. Schliesslich werden noch die nicht wenig zahlreichen scheinbaren Abweichungen besprochen, welche sich bei der Prüfung der Guldberg-Waage'schen Theorie durch die Erfahrung herausstellen, und die bekanntlich vor kurzem van't Hoff veranlasst haben, jener Theorie eine wesentlich modificirte Gestalt zu geben.

I. Abschnitt.

Allgemeine Gleichungen.

Durch jeden in der Natur stattfindenden Process wird die Summe der Entropien aller Körper, welche durch den Process irgendwelche Veränderungen erleiden, vergrössert. Dies ist das Princip der Vermehrung der Entropie, der einzige Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. Man kann dem Princip noch verschiedene andere Formen geben, aber keine lautet so einfach und gilt so unbeschränkt, als diese. Schon im Jahre 1865 wurde sie von R. Clausius[1]), der auch den Namen Entropie erfand, veröffentlicht, während das Verdienst, das Princip zum ersten mal für die Gesetze chemischer Erscheinungen (speciell Dissociation) verwerthet zu haben, unzweifelhaft A. Horstmann[2]) gebührt. Etwas später hat dann Gibbs in der schon oben erwähnten umfangreichen Abhandlung die Consequenzen des Princips zu einer vollständigen Theorie ausgearbeitet, die jedoch immer noch auf einer ziemlich allgemeinen Stufe stehen geblieben ist. In jüngster Zeit hat P. Duhem[3]) ein beachtenswerthes Werk herausgegeben, in welchem er, von ähnlichen Gesichts-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **125.** p. 353. 1865.
2) A. Horstmann, Lieb. Ann. **170.** p. 192. 1873.
3) P. Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, Hermann 1886.

punkten ausgehend, eine Reihe von Gesetzen über den Eintritt chemischer Reactionen ableitet. Indess muss ich bemerken, dass Duhem die Allgemeinheit des Entropieprincips nicht erfasst hat. Wenn derselbe in der Einleitung zu seinem Buche[1]), sich gegen Clausius, Horstmann und Lord Rayleigh wendend, sagt: „Die Giltigkeit des Princips der Entropievermehrung ist einer Beschränkung unterworfen, sie erstreckt sich nur auf ein Körpersystem, welches keine Wärme oder lebendige Kraft oder Arbeit aus dem umgebenden Mittel aufnimmt oder dahin abgibt. Nähme man auf diese Beschränkung keine Rücksicht, so könnte das genannte Princip zu Fehlschlüssen führen", so beruht dieser Einwurf auf einem principiellen Missverständniss. Denn das Entropieprincip verlangt nicht etwa, dass die Entropie jedes einzelnen Körpers durch irgend eine in der Natur eintretende Veränderung vergrössert wird, sondern nur, dass dies mit der Summe der Entropien aller Körper der Fall ist, welche durch den Process irgend welche Veränderungen erleiden. Dabei kann es sehr wohl vorkommen, dass die Entropie eines einzelnen Körpers sich vermindert, was z. B. immer der Fall ist, wenn dem Körper Wärme durch Leitung entzogen wird. (Dann ist nämlich die Entropieverminderung gleich dem Quotienten aus der entzogenen Wärmemenge und der Temperatur des Körpers.) Wenn nun ein Körpersystem im Laufe eines Processes Wärme aus dem umgebenden Mittel aufnimmt oder an dasselbe abgibt, so wird sich daher die Entropie jenes Mittels entsprechend ändern, und diese Entropieänderung muss naturgemäss ebensowohl als Glied in die Summe aller Entropieänderungen mit aufgenommen werden, wie die irgend eines anderen an dem Process betheiligten Körpers. Die Vernachlässigung dieses Gliedes ist es vermuthlich, welche Duhem zu seinem Einwurf gegen das Princip verleitet hat.

Da es nach dem Gesagten für die Beurtheilung der Bedingungen des Eintritts einer Reaction im wesentlichen darauf ankommt, in welcher Weise der Werth der Entropien

1) P. Duhem, l. c. p. IV.

durch sie beeinflusst wird, so wenden wir uns zunächst zur Untersuchung der Grössen, welche diese Function bestimmen. Der Ausdruck der Entropie eines Systems von Körpern, oder, was dasselbe ist, die Summe der Entropien der einzelnen Körper, hängt natürlich von dessen Zustand ab, d. h. von dem Inbegriff der Massen, Dichtigkeiten, Temperaturen, inneren Zusammensetzungen aller Körper des Systems. Wir wollen im Folgenden durchweg annehmen, dass im ganzen System überall eine gemeinsame (absolute) Temperatur ϑ und ein gemeinsamer Druck p herrscht. Das System bestehe nun aus mehreren (speciell einem einzigen) homogenen (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartigen) sich berührenden Körpern, deren innere Zusammensetzung eine ganz beliebige sein kann. Dann wird die Entropie eines einzelnen Körpers ausser von ϑ und von p nur noch von seiner Masse und seiner natürlichen Zusammensetzung abhängen.

Ist ein solcher homogener Körper ein chemisch einfacher Stoff, oder eine chemische Verbindung, oder eine Molecülverbindung nach festen Gewichtsverhältnissen (z. B. Krystallwasserverbindung) oder auch nur ein Aggregat von Molecülen, die nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen durcheinander gemischt sind, im übrigen aber mit ganz beliebigen Kräften aufeinander wirken, so genügt es zur Bestimmung einer Zustandsänderung des Körpers offenbar, ausser den Aenderungen von Temperatur und Druck die seiner Gesammtmasse zu kennen; denn solange er jene vorausgesetzte Eigenschaft behält, bleibt seine innere Zusammensetzung ungeändert.[1] Stellt aber der Körper ein Aggregat (Lösung, Mischung) von mehreren nach veränderlichen Verhältnissen durcheinander gemischten Stoffen dar, so ist die innere Zusammensetzung variabel, und um den Zustand, also auch den Werth der Entropie zu bestimmen, ist die Kenntniss

---

1) Es wäre gewiss von Nutzen, für solche nach constanten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Körper einen besonderen Namen zu besitzen, da sich der beschriebene Begriff durchaus nicht mit dem der chemischen Zusammensetzung (im Gegensatz zur physikalischen) deckt. Ich beschränke mich indess darauf, einfach von constanter Zusammensetzung zu sprechen.

der Gewichtsmenge erforderlich, mit welcher jeder einzelne Stoff in dem ganzen Körper vertreten ist. Diese Unterscheidung zwischen constant zusammengesetzten und variabel zusammengesetzten Körpern ist höchst wesentlich, auf ihr beruht eine ganze Reihe von Erscheinungen, die für den Verlauf einer Reaction charakteristisch sind.

Zur Bezeichnung des allgemeinen Falles wollen wir annehmen, der (homogene) Körper sei aus einer Anzahl chemisch einfacher Stoffe oder chemischer Verbindungen (z. B. Wasser, gelösten Salzen, Säuren, absorbirten Gasen) zusammengesetzt, denen die constanten Moleculargewichte $m, m_1, m_2, \ldots$ zukommen. Der Zustand des Körpers ist dann vollständig gegeben, wenn ausser Temperatur und Druck noch die Zahl der Molecüle bekannt ist, mit der ein jeder Stoff in den Körper eingeht. Nennen wir dieselben $n, n_1, n_2 \ldots$, so ist Masse und Zusammensetzung des Körpers vollständig durch folgendes Symbol definirt:

$$n \,.\, m,\ n_1 \,.\, m_1,\ n_2 \,.\, m_2, \ldots .$$

So z. B. bezeichnet:

$$n \,.\, H_2O,\quad n_1 \,.\, Na_2SO_4,\quad n_2 \,.\, NaNO_3,\quad n_3 \,.\, H_2SO_4,\quad n_4 \,.\, HNO_3$$

eine homogene Lösung, bestehend aus n Molecülen Wasser, n_1 Molecülen Natriumsulfat, n_2 Molecülen Natriumnitrat u. s. w. Ob diese Zusammensetzung einem Gleichgewichtszustand entspricht oder nicht, ist hier gleichgültig. Ferner bedeutet:

$$n \,.\, JH,\quad n_1 \,.\, H_2,\quad n_2 \,.\, J_2,\quad n_3 \,.\, J$$

ein homogenes Gemenge von n Molecülen Jodwasserstoff, n_1 Molecülen Wasserstoff, n_2 doppelatomigen und n_3 einatomigen Molecülen Joddampf. Oder:

$$n \,.\, Pd,\quad n_1 \,.\, H_2$$

bedeutet ein Quantum (n Molecüle) Palladium, welches n_1 Molecüle Wasserstoff absorbirt enthält. In dieser Weise lässt sich offenbar jeder homogene Körper von beliebiger Zusammensetzung durch ein eindeutiges Symbol darstellen. Wenn in einem speciellen Falle der Körper „constant zusammengesetzt" ist, dann reducirt sich natürlich die Zahl der verschiedenen Variabeln n auf eine einzige.

Besteht nun das betrachtete System aus mehreren be-

liebig zusammengesetzten homogenen Körpern, die sich gegenseitig berühren, so lässt sich das System offenbar stets durch folgendes Symbol vollständig definiren:

$$n m,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2, \ldots + n' m',\ n_1' m_1',\ n_2' m_2', \ldots + n'' m'',\ n_1'' m_1'' \ldots$$

Die Grössen m bedeuten wieder die Moleculargewichte, n die Molecülzahlen. Hierbei bilden immer die nur durch ein Komma getrennten Stoffe zusammen einen homogenen Körper, während jedes + Zeichen einem besonderen, von den anderen durch eine bestimmte Berührungsfläche getrennten Körper entspricht. Die einzelnen Körper sind durch Striche, die einzelnen Stoffe innerhalb eines Körpers durch Ziffern unterschieden. Unmittelbar verständlich ist demnach die Bedeutung folgender Symbole:

$$n\ \mathrm{H_2O},\quad n_1\ \mathrm{K_2CO_3},\quad n_2\ \mathrm{K_2SO_4} + n'\ \mathrm{BaSO_4} + n''\ \mathrm{BaCO_3}$$

$$n\ \mathrm{CaCO_3} + n'\ \mathrm{CaO} + n''\ \mathrm{CO_2}$$

$$n\ \mathrm{H_2O},\quad n_1\ \mathrm{NaCl} + n'\ \mathrm{NaCl}.$$

Der Aggregatzustand eines jeden Körpers wird oft ohne besondere Angabe erkennbar sein; so sind im ersten Beispiel die Bariumsalze fest, im zweiten die Kohlensäure gasförmig, im dritten das Kochsalz (in Berührung mit wässeriger Lösung) fest zu denken. Wenn es aber nöthig wird, Zweideutigkeiten zu vermeiden, so kann man sich mit Vortheil der von Ostwald[1]) vorgeschlagenen Bezeichnung bedienen, indem die Moleculargewichte fester Körper durch Balkenschrift, flüssiger durch gewöhnliche Schrift, gasförmiger durch Cursivschrift gekennzeichnet werden. Demnach bezeichnet der Ausdruck:

$$n\,\mathbf{H_2O} + n'\,\mathrm{H_2O} + n''\,H_2O$$

n Molecüle Eis in Berührung mit n' Molecülen flüssigem Wasser und n'' Molecülen Wasserdampf. Aehnlich bedeutet:

$$n\,\mathrm{H_2O},\ n_1\,\mathrm{C_4H_{10}O} + n'\,H_2O,\ n_1'\,C_4H_{10}O$$

eine Lösung von n Molecülen Wasser und n_1 Molecülen Aether in Berührung mit einem Dampfgemisch der beiden Substanzen. Die Anwendung dieser Symbole erleichtert wesent-

1) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. p. 28. 1886.

lich den Ueberblick über die Allgemeinheit der in Betracht kommenden Reactionen.

Ist ausser der Zusammensetzung noch die Temperatur ϑ und der Druck p gegeben, so ist der Zustand des Systems bekannt, und die Entropie eines Körpers S stellt sich dar als bestimmte Function von ϑ, p, n, n_1, $n_2 \ldots$, welche Grössen wir in der Folge immer als die unabhängigen Variabeln betrachten werden.

Bei so gegebenem Zustand des Systems fragt es sich nun, ob und nach welcher Richtung in der Natur eine Veränderung im System eintritt, vorausgesetzt, dass man dasselbe sich ganz selbst überlässt. Nehmen wir an, es fände eine solche Veränderung statt. Um die Allgemeinheit dieses Vorgangs in keinerlei Weise zu beschränken, wollen wir voraussetzen, dass durch ihn alle Variabeln des Systems in gewisser Weise verändert werden, dass auch währenddem eine gewisse Wärmemenge aus dem umgebenden Medium in das System übergeht, oder umgekehrt. Dann wird nach dem Entropieprincip die Summe der Entropien aller irgendwie veränderten Körper vergrössert, also:

$$\delta S + \delta S' + \delta S'' + \cdots \quad + \delta \sigma > 0,$$

wobei S, S', $S'' \ldots$ die Entropien der einzelnen homogenen, sich berührenden Körper des Systems, σ die des umgebenden Mediums bezeichnet. Wir wollen im Folgenden für die Summirung über die verschiedenen Körper des Systems immer das Zeichen $\sum$ anwenden, sodass wir schreiben können:

$$\sum \delta S + \delta \sigma > 0.$$

Nennen wir zur Berechnung von $\delta \sigma$ die aus dem umgebenden Medium an das System abgegebene Wärme (in mechanischem Maasse) δQ, so ist:

$$\delta \sigma = - \frac{\delta Q}{\vartheta}.$$

Aber nach dem ersten Hauptsatz ist:

$$\delta Q = \sum (\delta U + p \, \delta V),$$

wenn U die Energie, V das Volumen eines der Körper bedeutet. Daher haben wir schliesslich:

$$\sum \left(\delta S - \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta} \right) > 0.$$

Entropie, Energie und Volumen eines Körpers sind bestimmte Functionen von ϑ, p, n, n_1, n_2 ... Daher können wir auch schreiben:

$$\sum \delta \vartheta \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} - \frac{\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial V}{\partial \vartheta}}{\vartheta} \right) + \delta p \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial V}{\partial p}}{\vartheta} \right)$$

$$+ \delta n \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial n} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n} + p \frac{\partial V}{\partial n}}{\vartheta} \right) + \cdots > 0.$$

In dem Summenglied sind die Coëfficienten von $\delta \vartheta$ und von $\delta p = 0$, weil allgemein:

$$dS = \frac{dU + p dV}{\vartheta},$$

vorausgesetzt, dass die Aenderungen von S, U und V nur durch Temperatur- und Druckänderungen (nicht aber durch solche der Zusammensetzung) hervorgerufen werden. Setzen wir ferner zur Abkürzung die Function[1]:

$$S - \frac{U + p \cdot V}{\vartheta} = \Phi,$$

so bleibt übrig die Ungleichung:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \cdots > 0.$$

Dieselbe lautet in Worten: die Richtung eines Processes, der im System von selber eintritt, ist immer derartig, dass die von den Aenderungen der Grössen n herrührende Veränderung der Function $\Sigma \Phi$ positiv ist. (Diese Veränderung darf übrigens nicht verwechselt werden mit der totalen Veränderung derselben Function, die ausserdem noch durch $\delta \vartheta$ und δp bedingt ist.)

Hieraus folgt der fruchtbare Satz: Gleichgewicht wird immer dann bestehen, wenn der Zustand des Systems die Bedingung erfüllt, dass für alle denkbaren Veränderungen der Variabeln n die Function $\Sigma \Phi$ nicht mehr wachsen kann, d. h. ein Maximum besitzt; denn dann kann nach dem vorigen

1) In meinen beiden ersten Abhandlungen habe ich statt Φ die Function $W = \vartheta \cdot \Phi$ benutzt.

Satz kein Process in der Natur eingeleitet werden. Die Bedingung des Gleichgewichts lautet demnach:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \cdots = 0,$$

wobei die δn nicht, wie früher, eine bestimmte, sondern eine beliebige virtuelle Veränderung bezeichnen. In dieser Gleichung sind alle späteren Sätze enthalten. Ob das Gleichgewicht mehr oder weniger stabil ist, hängt davon ab, ob und welche andere Maxima von $\Sigma \Phi$ noch existiren (Ueberkühlte Zustände, übersättigte Lösungen, explodirbare Körper u. s. w.)

Fassen wir also eine beliebige unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung ins Auge, so haben wir zunächst nach den gleichzeitigen Aenderungen der Molecülzahlen n zu fragen, und zwar kommt es nach der letzten Gleichung nicht auf die absoluten Werthe der Variationen δn, sondern nur auf deren Verhältniss an. Setzen wir daher allgemein:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n' : \delta n_1' : \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu' : \nu_1' : \ldots,$$

wobei die Grössen ν endliche Zahlen sein mögen, so dürfen wir für δn das entsprechende ν in die Gleichgewichtsbedingung einsetzen. Wir wollen in Zukunft für die ν immer die einfachsten ganzen Zahlen nehmen, welche das Verhältniss der Zahlen der sich gleichzeitig umsetzenden Molecüle bezeichnen, positiv oder negativ, je nachdem die Molecülzahl des betreffenden Stoffes durch die Reaction vermehrt oder vermindert wird. Lassen wir z. B. in der homogenen Lösung:

$$n\, H_2O,\ n_1\, Na_2SO_4,\ n_2\, NaNO_3,\ n_3\, H_2SO_4,\ n_4\, HNO_3$$

1 Molecül Natriumsulfat sich mit 2 Molecülen Salpetersäure in Natriumnitrat und Schwefelsäure umsetzen, so haben wir für diese Zustandsänderung:

$$\nu = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 2 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = -2.$$

Nehmen wir ferner in dem homogenen Gasgemisch:

$$n\, JH,\ n_1\, H_2,\ n_2\, J_2,\ n_3\, J$$

eine Zustandsänderung an, bestehend aus der Zersetzung zweier Molecüle Jodwasserstoff in je 1 Molecül Wasserstoff und Joddampf, so ist zu setzen:

$$\nu = -2 \quad \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 0.$$

Eine anderweitige Reaction erhalten wir, wenn sich das doppeltatomige Molecül Joddampf in zwei einatomige zersetzt. Dann ist: $\nu = 0 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = 2.$
Oder: in dem System von drei homogenen Körpern:

$$n\,H_2O,\ n_1\,K_2CO_3,\ n_2\,K_2SO_4 + n'\,BaSO_4 + n''\,BaCO_3$$

haben wir: $\nu = 0$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$, $\nu' = 1$, $\nu'' = -1$ für eine möglicherweise eintretende unendlich kleine Reaction; ferner in dem System:

$$n\,CaCO_3 + n'\,CaO + n''\,CO_2$$
$$\nu = -1 \qquad \nu' = 1 \qquad \nu'' = 1$$

(Zersetzung des Calciumcarbonats); und in dem System:

$$n\,H_2O,\ n_1\,NaCl + n'\,NaCl$$

$\nu = 0$, $\nu_1 = 1$, $\nu' = -1$ (Auflösung eines Molecüls Salz.)

Das folgende System:

$$n\,\mathbf{H_2O} + n'\,H_2O + n''\,H_2O$$

gestattet drei verschiedenartige Zustandsänderungen, einmal: $\nu = -1$, $\nu' = 1$, $\nu'' = 0$ (Schmelzen des Eises), dann: $\nu = 0$, $\nu' = -1$, $\nu'' = 1$ (Verdampfen des Wassers), endlich: $\nu = -1$, $\nu' = 0$, $\nu'' = 1$ (Sublimiren des Eises). Wenn Gleichgewicht bestehen soll, so muss für jede einzelne der Aenderungen die abgeleitete Bedingungsgleichung gelten.

In dem System schliesslich:

$$n\,H_2O,\ n_1\,C_4H_{10}O + n'\,H_2O,\ n_1'\,C_4H_{10}O$$

kann man entweder annehmen:

$\nu = -1$, $\nu_1 = 0$, $\nu' = 1$, $\nu_1' = 0$ (Verdampfen von Wasser aus der Lösung), oder: $\nu = 0$, $\nu_1 = -1$, $\nu' = 0$, $\nu_1' = 1$ (Verdampfen von Aether aus der Lösung.)

Man sieht: wie gross auch die Zahl der Körper und wie complicirt ihre Zusammensetzung ist, so lässt sich doch für jede beliebige Zustandsänderung auf systematischem Wege ein gleichförmiger Ausdruck gewinnen, und wenn auch diese Art der Darstellung für einfachere Fälle etwas schwerfällig erscheinen mag, so trägt sie doch den Vorzug in sich, die scheinbar verschiedenartigsten unter dieselben Gesetze zusammenzufassen. Denn für jedes der aufgestellten Werthensysteme der ν gilt nun die nämliche Gleichgewichtsbedingung, die man durch Substitution der ν statt der δn erhält:

$$\text{(I)} \qquad \sum \nu \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \cdots = 0$$

zu erstrecken über alle homogenen Körper des Systems. Wenn in dem System verschiedenartige Reactionen möglich sind, wie wir in einigen Beispielen ausgeführt haben, so muss natürlich diese Gleichung für jede einzelne derselben Gültigkeit besitzen. Diese Bedingung entspricht ganz dem Umstande, dass die Gleichgewichtsbedingung irgend eines mechanischen Systems in ebenso viele einzelne Gleichungen zerfällt, als Grade von Bewegungsfreiheit in dem System vorhanden sind.

Die soeben abgeleitete Gleichung umfasst sonach alle Fälle des thermodynamischen und des chemischen Gleichgewichts. Hieran möge sich noch eine allgemeine Bemerkung schliessen. Man leitet häufig die Bedingungen des Gleichgewichts eines Körpersystems, beziehungsweise die Relationen, welche im Gleichgewichtszustand zwischen verschiedenen Variabeln des Systems bestehen, aus der Betrachtung gewisser umkehrbarer Kreisprocesse her, die man sich je nach den Eigenschaften des behandelten Falles den zu erreichenden Zwecken gemäss construirt denkt und dann der Prüfung durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in der Clausius'schen Form unterwirft. Diese Methode führt zwar immer zum Ziele, sie muss aber in jedem besonderen Falle wieder auf andere Weise angewendet werden. Die Gleichung (I) enthält jedoch alles, was je durch Betrachtung umkehrbarer Kreisprocesse gefolgert werden kann, sie ist also fähig, jene Methode vollständig zu ersetzen. Denn durch keinen Kreisprocess, und wäre er noch so künstlich ersonnen, kann je die Erkenntniss einer Wahrheit vermittelt werden, die etwas Neues, von dem Entropieprincip Unabhängiges lehrte.

Zur Anwendung der Gleichung (I) auf bestimmte Fälle ist es nöthig, die Function Φ für jeden der in Betracht kommenden Körper in ihrer Abhängigkeit von den Variabeln $\vartheta, p, n, n_1, n_2 \ldots$ zu kennen, und auf die Gewinnung dieser Kenntniss zielen im wesentlichen die Untersuchungen der folgenden Abschnitte. Was zunächst die Abhängigkeit von

ϑ und p betrifft, so geht dieselbe schon aus den allgemeinen Grundsätzen der Thermodynamik hervor und lässt sich so einfach darlegen, dass wir ihre Ableitung noch am Schlusse dieses Abschnitts geben wollen. Nach der Definition p. 469 ist nämlich für irgend einen der homogenen Körper:

$$d\Phi = d\left(S - \frac{U + pV}{\vartheta}\right)$$

$$= dS - \frac{dU + pdV}{\vartheta} + \frac{U + pV}{\vartheta^2} \cdot d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} \cdot dp.$$

Lassen wir nun die Aenderung von Φ hervorgegangen sein lediglich aus Aenderungen von ϑ und p, so ist:

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta},$$

folglich:
$$d\Phi = \frac{U + pV}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} dp,$$

und daraus folgt unmittelbar:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{U + pV}{\vartheta^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{V}{\vartheta}.$$

Diese Gleichungen werden uns dazu dienen, die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck zu bestimmen.

II. Abschnitt.

Körper von constanter Zusammensetzung.

Nehmen wir zunächst den Fall, dass in dem betrachteten System ein oder mehrere Körper von „constanter Zusammensetzung“ vorkommen. (p. 465). Wir bezeichnen als „Körper“ hier, wie durchgängig, nicht die einzelnen chemischen Stoffe, sondern die ganzen zusammengesetzten homogenen Substanzen von bestimmter geometrischer Form und Grösse.) Ein solcher Körper besteht nur aus einer Art von Molecülen (oder Molecülgruppen nach festen Verhältnissen gemengt), seine innere Zusammensetzung ist constant, und sein Zustand hängt ausser von Temperatur und Druck nur von seiner Gesammtmasse ab. Daher gibt es für ihn auch nur ein einziges n, wodurch eben seine Masse bestimmt wird. Da nun die Function Φ nach der allgemeinen Definition

p. 469 jedenfalls proportional der Masse ist, so haben wir für einen constant zusammengesetzten Körper:

$$\Phi = n \cdot \varphi, \quad \text{wobei} \quad \varphi = s - \frac{u + p v}{\vartheta},$$

wenn wir mit s, u, v die Entropie, die Energie und das Volumen der Einheit des Moleculargewichts bezeichnen — Functionen, die in dem betreffenden Falle nur von Temperatur und Druck abhängen können. Nun haben wir: $\partial \Phi / \partial n = \varphi$. Der ganze Beitrag also, den ein solcher Körper in die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (I) liefert, reducirt sich auf das eine Glied $\nu \cdot \varphi$, welches, da ν eine reine Zahl ist, nur von ϑ und p abhängt. Daher ist der Einfluss, den die Gegenwart eines Körpers von constanter Zusammensetzung auf das Gleichgewicht des Systems ausübt, ganz unabhängig von seiner Masse. Diesem Satze entspricht das von Guldberg und Waage aufgestellte Gesetz: „Die wirksame (active) Masse eines festen Stoffes (z. B. Bariumsalz) in einer Lösung ist constant.“ Aber nicht nur feste, sondern auch flüssige oder gasförmige Körper üben diesen constanten Einfluss auf das Gleichgewicht des Systems, falls sie nur constant zusammengesetzt sind.

Ein specieller Fall der eben gemachten Annahme ist der, dass im ganzen Körpersystem überhaupt nur Körper von constanter Zusammensetzung vorhanden sind. Das Symbol eines solchen Systems ist:

$$n m + n' m' + n'' m'' + \cdots,$$

indem jedem Körper nur ein einziges n entspricht. Beispiele hierfür sind die Systeme:

$$n \, CaCO_3 + n' \, CaO + n'' \, CO_2$$
$$n \, H_2O + n' \, H_2O.$$

Eine Zustandsänderung eines solchen Systems habe ich in meiner ersten Abhandlung[1]) als „nackte chemische Reaction“ bezeichnet und deren Eigenthümlichkeiten ausführlich entwickelt; hier mögen daher nur einige Worte genügen. Die gleichzeitigen Aenderungen der Molecülzahlen sind:

$$\delta n : \delta n' : \delta n'' : \ldots \quad = \nu : \nu' : \nu'' : \ldots$$

---

1) Planck, Wied. Ann. **30.** p. 562. 1887.

Daher erhalten wir aus der Gleichgewichtsgleichung (I) ebenso wie oben:

$$\text{(II)} \qquad \nu\varphi + \nu'\varphi' + \nu''\varphi'' + \cdots = 0,$$

wobei die den einzelnen Körpern entsprechenden Functionen φ wie auf voriger Seite definirt sind und nur von Temperatur und Druck abhängen. Die Grössen ν sind, wie überall, die Werthigkeitszahlen, nach denen sich die Moleculargewichte umsetzen, positiv oder negativ, jenachdem die Zahl der Molecüle durch die Reaction vermehrt oder vermindert wird.

Die Gleichgewichtsbedingung spricht demnach eine bestimmte Relation zwischen ϑ und p aus, d. h. jeder beliebigen Temperatur entspricht ein ganz bestimmter Gleichgewichts- („neutraler") Druck, und umgekehrt. Ist diese Bedingung in der Natur erfüllt, so besteht Gleichgewicht unter allen Umständen, bei beliebigen Gewichtsverhältnissen der Körper, ist sie aber nicht erfüllt, so geht die Reaction bis zur vollständigen Beendigung vor sich. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist in zahlreichen einzelnen Fällen erkannt worden, für chemische Wirkungen zuerst von Debray[1]), welcher fand, dass die Zersetzung von $CaCO_3$ (isländischem Kalkspath) aufhört, sobald der Dissociationsdruck eine bestimmte, nur von der Temperatur abhängige Höhe erreicht. Unterhalb dieses Druckes ist also die Zersetzung vollständig, oberhalb (bei derselben Temperatur) der umgekehrte Vorgang: die Verbindung. Dasselbe Gesetz gilt jedesmal, wenn die innere Zusammensetzung der Körper constant ist. Dabei braucht ein solcher Körper von constanter Zusammensetzung keine chemische Verbindung zu sein, er kann z. B. auch ein physikalisches Gemenge vorstellen, wenn nur dessen Zusammensetzung constant ist. Nehmen wir z. B. das aus 2 Körpern bestehende System:

$$n\, NH_4Cl + n'\, NH_3,\; n'\, HCl$$

(fester Salmiak in Berührung mit einem Gemenge von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas in äquivalenten Mengen), so bleibt bei eintretender Reaction (Zersetzung) die innere Zusammensetzung jedes Körpers constant, es gilt also das

1) Debray, Compt. rend. **64.** p. 603. 1867.

Debray'sche Gesetz in vollem Umfange. Sind aber NH_3 und HCl nicht in äquivalenten Mengen zugegen, so verändert sich die Zusammensetzung des Gemenges mit fortschreitender Zersetzung, folglich treffen dann die Bedingungen des „nackten chemischen" Processes nicht mehr zu. Ebenso wenig gilt das Debray'sche Gesetz für die Dissociation gasförmiger Körper, denn hier vereinigt sich das ganze System (unzersetzte Verbindung und Dissociationsproducte) zu einem Körper, dessen innere Zusammensetzung durch die Reaction verändert wird. Für die physikalischen Vorgänge des Verdampfens, Schmelzens, Sublimirens, ebenso für den Uebergang eines Körpers in eine allotrope Modification gilt dasselbe unter denselben Bedingungen. So haben wir für das System zweier Körper $n\,H_2O + n'\,H_2O$ (Wasser und Wasserdampf) $\nu = 1$, $\nu' = -1$, also die Gleichgewichtsbedingung: $\varphi - \varphi' = 0$; anders geschrieben:

$$s - \frac{u + pv}{\vartheta} = s' - \frac{u' + pv'}{\vartheta}.$$

Diese Gleichung enthält die Gesetze der gesättigten Dämpfe.[1]

Die bekannten Eigenschaften der Function φ gestatten es unmittelbar, den Einfluss anzugeben, welchen eine Aenderung der Temperatur auf die Bedingungen des Gleichgewichts ausübt. Differenziiren wir nämlich die Gleichgewichtsgleichung (II): $\nu\varphi + \nu'\varphi' + \nu''\varphi'' + \cdots = 0$ nach ϑ, wobei p (der neutrale Druck) als Function von ϑ allein anzusehen ist, so ergibt sich:

---

1) Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper, München 1880, p. 39. Statt dessen findet sich übrigens in der Untersuchung von R. v. Helmholtz über die Aenderungen des Gefrierpunkts, Wied. Ann. **30.** p. 402. 1887, ein anderes, abweichendes Gesetz ausgesprochen, das ich nur auf eine unrichtige Anwendung der Lehre von der freien Energie zurückführen kann: „Wenn zwei Zustände eines Körpers in gegenseitiger Berührung vorkommen, so müssen sie gleiche freie Energie besitzen." Schreiben wir nämlich die obige Gleichung in der Form: $(u - \vartheta s) - (u' - \vartheta s') = p(v' - v)$, so ist ersichtlich, dass die Differenz der freien Energien keineswegs gleich 0 ist, sondern vielmehr gleich der äusseren Arbeit — ein Satz, der für den Verdampfungsprocess im wesentlichen schon im Jahre 1875 von Maxwell, Nature, **11.** p. 358 abgeleitet worden ist. Vgl. auch Clausius, Wied. Ann. **9.** p. 356. 1880.

$$\nu \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}\right) + \nu' \cdot \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}\right) + \cdots = 0,$$

oder mit Berücksichtigung der p. 473 entwickelten Relationen, wenn man darin φ statt Φ setzt, d. h. durch n dividirt:

$$(\nu u + \nu' u' + \cdots) + p \cdot (\nu v + \nu' v' + \cdots) = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (\nu v + \nu' v' + \cdots)$$

Die linke Gleichungsseite ist die (negative) Reactionswärme, d. h. die Wärmemenge, welche von aussen aufgenommen wird, wenn sich bei der Temperatur ϑ und dem Drucke p in dem System ν Molecüle des ersten Körpers, ν' Molecüle des zweiten Körpers u. s. w. bilden (ν positiv oder negativ). Dieselbe besteht aus zwei Theilen: der Zunahme der inneren Energie und der geleisteten äusseren Arbeit. Die rechte Seite enthält die Temperatur, den Differentialquotienten des neutralen Druckes nach der Temperatur und die durch die genannte Reaction hervorgerufene Vergrösserung des Gesammtvolumens. Für physikalische Zustandsänderungen ist diese Gleichung zuerst von Clausius[1]), für chemische (Verdampfung von Salmiak) zuerst von Horstmann[2]) angewendet worden.

Eine durchgehende Bestätigung haben die hier und in meiner ersten Abhandlung über die Eigenschaften „nackter chemischer“ Reactionen abgeleiteten Sätze unlängst gefunden durch die Untersuchungen von van't Hoff[3]) über die „Umwandlungstemperatur“ eines Systems (Astrakanit, Calciumkupferacetat u. s. w.). Die van't Hoff'sche Umwandlungstemperatur ist nichts anderes, als die dem Atmosphärendruck entsprechende neutrale Temperatur; d. h. bei tieferer Temperatur verläuft die Reaction vollständig in einem bestimmten Sinn, bei höherer vollständig im entgegengesetzten Sinn, während bei der Umwandlungstemperatur selbst immer Gleichgewicht besteht, wie weit auch die Reaction vorgeschritten sein möge. Mit dem Druck wird sich aber auch die Umwandlungstemperatur ändern und zwar wird sie nach

1) Clausius, Pogg. Ann. **79.** p. 368. 1850.

2) Horstmann, Berl. Ber. **2.** p. 137. 1869.

3) van't Hoff u. van Deventer, Zeitsch. f. phys. Chem. **1.** p. 165. 1887. Reicher, ibid. 221. 1887.

unserer letzten Gleichung zugleich mit dem Druck wachsen, wenn diejenige der beiden entgegengesetzten Reactionen, welche mit einer Vergrösserung des Gesammtvolumens verbunden ist, endothermisch (unter Wärmeaufnahme) verläuft. In gewissen Fällen wird es sogar möglich sein, durch entsprechende Aenderung des äusseren Druckes die Umwandlungstemperatur der Zimmertemperatur gleich zu machen, daher die chemische Zersetzung durch blossen Druck.[1])

Alle diese Sätze gelten für jede beliebige Reaction zwischen Körpern von constanter Zusammensetzung, wohin die physikalischen Processe des Schmelzens und Verdampfens ebensogut gehören, wie die complicirtesten chemischen Vorgänge zwischen solchen Körpern. Daher bilden diese „nackten" chemischen Reactionen und die ihnen entsprechenden Gleichgewichtszustände einen natürlichen Gegensatz zu den übrigen, bei denen das Gleichgewicht nicht allein von Druck und Temperatur, sondern auch von der inneren Zusammensetzung, der Concentration, abhängt — ein Begriff, den wir bisher ganz entbehren konnten. Diese Processe werden wir in den folgenden Abschnitten betrachten.

III. Abschnitt.

Gemenge von vollkommenen Gasen.

Indem wir zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen für Körper von veränderlicher Zusammensetzung schreiten, betrachten wir zuerst den Fall eines Systems, das aus lauter vollkommenen Gasen besteht, wie es z. B. bei der Dissociation gasförmiger Verbindungen in der Natur auftreten kann. Ein solches System bildet im Gleichgewichtszustand einen einzigen homogenen Körper, dessen Symbol nach den p. 466 gemachten Festsetzungen folgende Form hat:

$$n m, \quad n_1 m_1, \; n_2 m_2, \ldots$$

wobei m das Moleculargewicht, n die Zahl der Molecüle (Quotient aus Masse und Moleculargewicht) eines Gases bezeichnet. Die Berechnung der für das Gleichgewicht charakteristischen Function Φ wird durch die gemachte Annahme

1) Spring u. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 227. 1887.

ermöglicht, dass die Gase ein einfaches Gemenge miteinander bilden, d. h. dass ihre Mischung von keiner inneren Arbeitsleistung begleitet ist. Dann kann man bekanntlich alle thermodynamischen Functionen des Gemenges ableiten aus der Betrachtung der einzelnen Gase, indem jedes derselben bei der nämlichen Temperatur ϑ für sich allein das ganze Volumen V des Gemenges einnehmend gedacht wird. Dann sind also die Molecularvolumina der einzelnen Gase:

$$\frac{V}{n} = v, \quad \frac{V}{n_1} = v_1, \quad \frac{V}{n_2} = v_2, \cdots$$

Jedem solchen Molecularvolumen eines Gases entspricht nach dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac ein bestimmter Druck (Partialdruck: $\pi, \pi_1, \pi_2, \ldots$), und der Gesammtdruck p des Gemenges ist gleich der Summe aller Partialdrucke:

$$p = \pi + \pi_1 + \pi_2 + \cdots$$

Ebenso ist die Gesammtenergie U und die Gesammtentropie S die Summe der entsprechenden, für die einzelnen Gase geltenden Partialgrössen. Daraus endlich berechnet sich Φ nach p. 469 als Function von $\vartheta, p, n, n_1, n_2, \ldots$

Bestimmen wir also zunächst den Partialdruck π eines Gases von der Temperatur ϑ und dem Molecularvolumen $V/n = v$. Hierfür haben wir: $\pi . v = R . \vartheta$, wobei R eine Constante bedeutet, die nach dem Gesetz von Avogadro für alle vollkommenen Gase den nämlichen Werth hat. In dem absoluten Centimeter-Gramm-Secunde-Celsiusgrad-System ist, falls man $H_2 = 2$ setzt:

$$R = 828 . 10^5 . \text{Dimension: } \frac{\text{Länge}^2 . \text{Moleculargewicht}}{\text{Zeit}^2 . \text{Temperatur}}.$$

Die Einheit des Moleculargewichts (bez. der Werth von H_2) ist vollständig willkürlich, da es sich ja nur um das relative Gewicht der Molecüle handelt. Man kann daher, unter Beibehaltung der Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur, durch entsprechende Wahl des Maasses für das Moleculargewicht der Constanten R einen willkürlichen Werth zuertheilen, so z. B. den Werth 1. Dann wird eben die Einheit des Moleculargewichts so gewählt werden müssen, dass das Molecularvolumen 1 irgend eines Gases bei der absoluten Temperatur 1 den Druck 1 ausübt. Dadurch

wird das Maass des Moleculargewichts in der Weise von den übrigen Maasseinheiten abhängig, dass es von der Dimension ist: $\frac{\text{Zeit}^2 . \text{Temperatur}}{\text{Länge}^2}$. Diese Wahl der Moleculargewichtseinheit hat offenbar den Vortheil für sich voraus, dass der constante Zahlencoëfficient R, den man sonst in allen Rechnungen mitführen muss, ganz in Wegfall kommt; wir wollen uns daher künftig dieses Maasssystems bedienen. Bei der Ausführung von Zahlenrechnungen kann man ja jeden Augenblick auf die gewöhnlichen Maasseinheiten zurückgehen, indem nur zu bedenken ist, dass H_2 hier nicht $= 2$, sondern $= 2 : (828 . 10^5) = 242 . 10^{-10}$ angenommen ist. In vielen Fällen, wo es nur auf Verhältnisse von Moleculargewichten oder Molecülzahlen ankommt, wird ohnedies die Wahl des Maasssystems ohne Einfluss auf die numerischen Werthe sein.

Mit Rücksicht auf das festgesetzte Maasssystem schreibt sich das Gesetz von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro einfach:

$$\pi . v = \vartheta$$

oder, statt v seinen Werth V/n gesetzt:

$$\pi . V = n . \vartheta.$$ Ebenso für ein anderes Gas:

$$\pi_1 . V = n_1 . \vartheta,$$

$$\pi_2 . V = n_2 . \vartheta \text{ u. s. w.}$$

Durch Addiren aller dieser Gleichungen erhalten wir:

$$p . V = \vartheta . (n + n_1 + \cdots) \text{ oder:}$$

$$V = \frac{\vartheta}{p} \cdot (n + n_1 + n_2 + \cdots).$$

Hierdurch ist V als Function von ϑ, p und den Molecülzahlen ausgedrückt.

Was ferner die Energie U des Gemenges betrifft, so ist sie die Summe der Partialenergien der einzelnen Gase. Nennen wir c die (constante) specifische Wärme bei constantem Volumen der Moleculargewichtseinheit eines Gases, so ist die Energie des Gases $n . (c\vartheta + h)$, wobei h eine Constante bezeichnet, folglich die Gesammtenergie des Gemenges:

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1 \vartheta + h_1) + n_2(c_2 \vartheta + h_2) + \cdots$$

Schreiten wir weiter zur Berechnung der Entropie S des Gemenges, so haben wir ebenso alle Partialentropien zu

summiren. Die Entropie s der Moleculargewichtseinheit eines Gases ist definirt durch die Gleichung: $ds = (du + \pi . dv)/\vartheta$, wobei u die moleculare Energie, v das Molecularvolumen, π den Partialdruck des Gases bezeichnet. Die Werthe von du und π eingesetzt, ergibt: $ds = c\,d\vartheta/\vartheta + dv/v$, also $s = c \log \vartheta + \log v + k$, wobei k constant. Setzen wir ferner für v seinen Werth V/n, und für V wiederum den oben gefundenen Ausdruck, so wird die moleculare Entropie des Gases:

$$s = c \log \vartheta + \log\left(\frac{\vartheta}{p} . \frac{n + n_1 + n_2 + \cdots}{n}\right) + k,$$

und die gesammte Entropie des Gemenges:

$$S = ns + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \cdots,$$

wobei für s, s_1, $s_2 \ldots$ Ausdrücke zu setzen sind, die dem eben gefundenen entsprechen. Zur Abkürzung wollen wir für das Verhältniss der Molecülzahl n eines Gases zu der Gesammtzahl aller in dem Gemenge vorhandenen Molecüle die besondere Bezeichnung:

$$\frac{n}{n + n_1 + n_2 + \cdots} = C, \qquad \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \cdots} = C_1, \ldots$$

einführen und den positiven echten Bruch C die „Concentration" des Gases in dem Gemenge nennen. Die Summe aller Concentrationen ist $= 1$. Wodurch sich diese Art, die natürliche Zusammensetzung des Gemenges zu messen, vor allen übrigen auszeichnet, werden wir weiter unten, bei der Besprechung der Lösungen, ausführen. Hier haben wir nun für den Werth der Gesammtentropie:

$$\begin{aligned} S = n . [(c + 1) \log \vartheta - \log p - \log C + k] \\ + n_1 . [(c_1 + 1) \log \vartheta - \log p - \log C_1 + k_1] + \cdots \end{aligned}$$

als Function von ϑ, p, n, $n_1 \ldots$ Endlich ergibt sich aus den gefundenen Werthen von S, U und V die Function Φ nach ihrer Definition p. 469 als:

$$\begin{aligned} \Phi = n . \left[(c + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta}\right] \\ + n_1 . \left[(c_1 + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p - \log C_1 + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta}\right] + \cdots \end{aligned}$$

Daraus folgen die in der Gleichgewichtsbedingung (I) enthaltenen Abgeleiteten von Φ:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = (c+1)(\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta} \quad \text{u. s. w.}$$

Bei der Differenziirung von Φ nach n, $n_1 \ldots$ ist zu berücksichtigen, dass, während ϑ und p, sowie die Constanten k und h ungeändert bleiben, die Concentrationen C in der gegebenen Weise von n abhängen, sodass der Differentialquotient von $n \log C + n_1 \log C_1 + n_2 \log C_2 + \cdots$ nach n gleich $\log C$ ist. Wenn nun bei irgend einer eintretenden Reaction (z. B. Zersetzung) die gleichzeitigen Aenderungen der Molecülzahlen sind:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \ldots,$$

so gilt für das Gleichgewicht in Bezug auf jene Reaction die Bedingung (I):

$$\nu \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \cdots = 0,$$

in welche man nur noch die gefundenen Werthe der Abgeleiteten von Φ einzusetzen hat. Doch lässt sich diese Gleichung erheblich vereinfachen durch die Benutzung des Erfahrungsgesetzes, dass die Atomwärme für alle Gase einen und denselben Werth hat. Dann ist nämlich die specifische Wärme der Moleculargewichtseinheit eines Gases c einfach proportional der Anzahl der im Molecül vereinigten Atome, die wir vorübergehend mit α, α_1, $\alpha_2 \ldots$ bezeichnen können. Bedenkt man nun, dass die Gesammtzahl der Atome des Gemenges $n\alpha + n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \cdots$ unter allen Umständen ungeändert bleibt, dass also $\nu\alpha + \nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2 + \cdots = 0$, so folgt sogleich $\nu c + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \cdots = 0$, und diese Gleichung ist es, durch deren Benutzung die Gleichgewichtsbedingung (I) wesentlich vereinfacht wird. Sollte übrigens das angenommene Gesetz nicht streng richtig sein, so ändert dies durchaus nichts an dem Gang unserer Betrachtungen, es werden nur die Ausdrücke etwas complicirter. Setzt man ferner zur Abkürzung die Constanten:

$$\nu + \nu_1 + \nu_2 + \cdots = \nu_0,$$
$$\nu h + \nu_1 h_1 + \nu_2 h_2 + \cdots = -\log h_0,$$
$$\nu(k-1) + \nu_1(k_1 - 1) + \nu_2(k_2 - 1) + \cdots = \log k_0,$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

(III) $\nu \log C + \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \cdots = \log k_0 + \frac{\log h_0}{\vartheta} + \nu_0 \log \frac{\vartheta}{p}$.

anders geschrieben:

(III$_a$) $$C^{\nu} . C_1^{\nu_1} . C_2^{\nu_2} \ldots = k_0 . h_0^{\frac{1}{\vartheta}} . \left(\frac{\vartheta}{p}\right)^{\nu_0}.$$

Diese Gleichung enthält das allgemeine Dissociationsgesetz gasförmiger Verbindungen. Aus ihr lassen sich die Concentrationen C[1]) der einzelnen Gase im Gleichgewichtszustand, also der Grad der Dissociation, für beliebige Temperaturen und Drucke berechnen, sobald die Constanten k_0 und h_0 (etwa durch zwei Versuche) bestimmt sind. h_0 vermittelt gemäss seiner Definition unmittelbar auch die Kenntniss der Dissociationswärme. Das Gesetz ist natürlich unabhängig von jeglicher atomistischen Hypothese, es gründet sich einzig und allein auf das Entropieprincip, mit Hinzunahme der Voraussetzung des Gemenges vollkommener Gase und der Constanz der Atomwärme. Lässt man die letztere Bedingung fallen, so verallgemeinert sich die Gleichgewichtsgleichung in leicht angebbarer Weise um eine Constante. Auf speciellere Fälle angewandt, habe ich dasselbe Gesetz auf etwas anderem Wege in der zweiten Abhandlung[2]) abgeleitet; mit Bezug und unter Hinweis darauf sollen hier noch einige Beispiele Platz finden.

Zersetzung der Jodwasserstoffsäure. — Symbol des Systems:

$$n\,\mathrm{JH},\quad n_1\,\mathrm{H}_2,\quad n_2\,\mathrm{J}_2.$$

Für eine Zustandsänderung ist: $\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 = \nu : \nu_1 : \nu_2$. Besteht die Reaction in der Umsetzung zweier Molecüle Jodwasserstoff in ein Jod- und ein Wasserstoffmolecül, so haben wir: $\nu = -2,\ \nu_1 = 1,\ \nu_2 = 1$, also nach der Gleichung (III$_a$):

$$\frac{C_1 . C_2}{C^2} = k_0 . h_0^{\frac{1}{\vartheta}},$$

d. h. der Dissociationsgrad ist nur von der Temperatur ϑ, nicht vom Druck p abhängig, was durch die Versuche von

1) Da die Grössen C reine Zahlen sind, so hängt ihr Werth gar nicht von der hier gewählten besonderen Einheit des Moleculargewichts ab.

2) Planck, Wied. Ann. **31.** p. 189. 1887.

Lemoine[1]) im wesentlichen bestätigt wird. Sind Joddampf und Wasserstoff in äquivalenten Mengen vorhanden ($n_2 = n_1$), so wird $C_2 = C_1$, und die obige Gleichung $C_1 = C.\sqrt{k_0 . h_0^{1/\vartheta}}$. Daraus die Werthe der Concentrationen, da allgemein $C + C_1 + C_2 = 1$. Dass hiernach für $\vartheta = \infty$ die Umsetzung keine vollständige ist, sondern einen gewissen Grenzwerth erreicht, habe ich schon in der letzten Abhandlung hervorgehoben.

Zersetzung der Untersalpetersäure. — Symbol des Systems:

$$n\, N_2O_4, \quad n_1\, NO_2. \qquad \delta n : \delta n_1 = \nu : \nu_1.$$

Für die Zersetzung eines Molecüls haben wir $\nu = -1$, $\nu_1 = 2$, folglich nach Gleichung (III_a):

$$\frac{C_1^2}{C} = k_0 . h_0^{\frac{1}{\vartheta}} . \frac{\vartheta}{p},$$

und daraus, da $C + C_1 = 1$, die Werthe von C und C_1. Zu genau dem nämlichen Resultat führen die theoretischen Untersuchungen von Gibbs[2]), Boltzmann[3]) und van der Waals[4]) auf ganz verschiedenartigen Wegen, und wenn auch nach den neueren Versuchen von E. und L. Natanson[5]) die Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie keine vollständige ist, so bin ich doch mit Ostwald[6]) der Ansicht, dass die constatirten Abweichungen ihre genügende Erklärung finden können in der unvollkommenen Realisation der Bedingungen, von denen die Theorie ausgeht, so namentlich der Eigenschaften eines Gemenges vollkommener Gase.

Wenn in einem System, wie dem folgenden:

$$n\, JH, \quad n_1\, H_2, \quad n_2\, J_2, \quad n_3\, J$$

(Gemenge von Jodwasserstoff, Wasserstoff, doppeltatomigem und einatomigem Joddampf) zwei verschiedene Arten von Reactionen möglich sind, nämlich:

---

1) Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) **12.** p. 183. 1877.
2) Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3.** p. 239. 1874.
3) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 65. 1884.
4) van der Waals, Beibl. **4.** p. 751. 1880.
5) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24.** p. 454. 1885 u. **27.** p. 606. 1886.
6) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **2.** p. 734. 1887.

1) $\nu = -2, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 0$

2) $\nu = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 2,$

so muss nach p. 472 für den Fall des Gleichgewichts die Bedingung (III) für jede einzelne Reactionsart erfüllt sein, woraus die beiden Gleichungen hervorgehen:

$$\frac{C_1 C_2}{C^2} = k_0 \cdot h_0^{\frac{1}{\vartheta}} \quad \text{und} \quad \frac{C_3^2}{C_2} = k_0' \, h_0'^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{\vartheta}{p}.$$

Hierdurch sind alle Concentrationen als Functionen von Temperatur und Druck bestimmt, da $C + C_1 + C_2 + C_3 = 1$ und ausserdem das Verhältniss der in der ganzen Mischung vorhandenen Menge der Jodatome zu der der Wasserstoffatome als gegeben vorausgesetzt wird. Dasselbe gilt für complicirtere Fälle.

IV. Abschnitt.

Verdünnte Lösungen.

Nachdem wir in den vorigen Abschnitten den Ausdruck der in der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (I) enthaltenen Function Φ für Körper von constanter Zusammensetzung und für Gemenge vollkommener Gase entwickelt haben, soll hier dasselbe noch für verdünnte Lösungen geschehen, mit den entsprechenden Anwendungen auf die Gesetze des chemischen und physikalischen Gleichgewichts in Lösungen. Für eine verdünnte homogene Lösung ist die Eigenschaft charakteristisch, dass die Anzahl der Molecüle des Lösungsmittels sehr gross ist gegen die Zahl der Molecüle der gelösten Stoffe, und diese Annahme ist die nothwendige, aber auch hinreichende Bedingung für die Gültigkeit aller folgenden Entwickelungen. Das Symbol irgend einer homogenen Lösung ist nach p. 466 $n m$, $n_1 m_1$, $n_2 m_2, \ldots$ (m Moleculargewicht, n Molecülzahl eines Stoffes), wobei die Zeichen n und m ohne Zifferindex sich auf das Lösungsmittel selber beziehen sollen. Leicht erkennbar ist daher z. B. die Bedeutung des folgenden Symbols:

$$n\,H_2O, \quad n_1\,Na_2SO_4, \quad n_2\,NaNO_3, \quad n_3\,H_2SO_4, \quad n_4\,HNO_3.$$

Ist nun die Lösung verdünnt, so ist n sehr gross gegen n_1, n_2, n_3 und n_4, d. h. die Concentrationen der einzelnen Stoffe

in der Lösung sind sehr klein. Daraus folgt aber, dass die Energie U und das Volumen V der Lösung linear abhängen von den Molecülzahlen n, d. h. dass diese Grössen von der Form sind:

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots$$
$$V = nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \cdots$$

wobei $u, u_1, u_2, v, v_1, v_2 \ldots$ nur noch von der Temperatur ϑ, dem Drucke p und der chemischen Natur der einzelnen Stoffe abhängen. Da für $n_1 = o = n_2 = \cdots$ sich U auf nu und V auf nv reducirt, so sind u und v Energie und Volumen der Moleculargewichtseinheit des reinen Lösungsmittels, während $u_1, v_1 \ldots$ ausser von der Natur des betreffenden Stoffes auch von der des Lösungsmittels abhängen werden. Die Bedeutung der beiden aufgestellten Gleichungen lässt sich unmittelbar physikalisch interpretiren: die erste sagt aus, dass bei weiterem Verdünnen der Lösung keine Wärmetönung zum Vorschein kommt; denn vermehrt man n bei constantem ϑ und p, so wächst U gerade um den Betrag der Energie, welche in dem zugeführten Quantum des Lösungsmittels enthalten ist, es tritt also durch die Zufuhr keine Temperaturänderung ein. Ganz ähnlich folgt aus der zweiten Gleichung, dass bei weiterer Verdünnung keine Volumencontraction oder -dilatation auftritt, sondern dass das Volumen der Lösung sich einfach vergrössert um den Betrag des zugeführten Volumens. Man hat also in diesen beiden Sätzen in jedem speciellen Falle ein Mittel an der Hand, um die Anwendbarkeit der im Folgenden abgeleiteten Gesetze auf eine bestimmte Lösung von vornherein zu prüfen, insbesondere ob der Grad ihrer Verdünnung ein genügender ist; andernfalls wären die obigen Gleichungen durch allgemeinere zu ersetzen, während der Gang der folgenden Berechnungen derselbe bleibt. Uebrigens sind offenbar genau dieselben Schlüsse zulässig, wenn es sich nicht um einen flüssigen, sondern etwa um einen gasförmigen oder auch um einen festen Körper handelt; die charakteristische Voraussetzung, die wir machen müssen, ist nur die, dass in dem betrachteten homogenen Körper die Molecülzahl e i n e s Stoffes sehr gross ist gegen die aller übrigen, die in ihm

enthalten sind; indess wollen wir zur Fixirung der Anschauung hier bei dem flüssigen Aggregatzustand stehen bleiben.

Zunächst handelt es sich um den Ausdruck der Entropie S der Lösung. Hierfür haben wir:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{\vartheta},$$

wobei die Differentiale sich auf Aenderungen von ϑ und p beziehen, während die Concentrationen als constant anzusehen sind. Daraus folgt:

$$dS = \frac{n\,(du + p\,dv) + n_1\,(du_1 + p\,dv_1) + n_2\,(du_2 + p\,dv_2) + \cdots}{\vartheta}.$$

Da nun die n alle voneinander und die u und v von den n unabhängig sind, so stellen die einzelnen Coëfficienten von $n, n_1, n_2 \ldots$ vollständige Differentiale nach ϑ und p vor, d. h. es existiren Functionen $s, s_1, s_2 \ldots$, die nur von ϑ und p abhängen, derart, dass:

$$ds = \frac{du + p\,dv}{\vartheta}, \quad ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{\vartheta}, \ldots$$

Durch Integration erhalten wir dann:

$$S = n\,(s + N) + n_1\,(s_1 + N_1) + n_2\,(s_2 + N_2) + \cdots$$

Hierbei bedeuten $N, N_1, N_2 \ldots$ die Integrationsconstanten, sie hängen nur von den Molecülzahlen n, nicht aber von ϑ und p ab, während umgekehrt $s, s_1, s_2 \ldots$ von den Molecülzahlen n unabhängig angenommen werden können und sollen.

Die Berechnung der N ist eine Aufgabe von grösster Wichtigkeit; ihre Lösung können wir auf den Umstand gründen, dass die Werthe der N ungeändert bleiben, wenn man nur die Molecülzahlen n constant lässt, während Temperatur und Druck beliebig variirt werden. Lassen wir nun bei constanten n ϑ sehr gross und p sehr klein werden, so wird schliesslich jeder der in der Lösung enthaltenen Stoffe, auch das Lösungsmittel selber, in den Zustand eines vollkommenen Gases kommen, da durch gehörige Zunahme der Temperatur und Abnahme des Druckes der Verband der Molecüle untereinander beliebig gelockert werden kann; daher nimmt die ganze Lösung dann die Eigenschaften eines Gemenges vollkommener Gase an, und wir können die im

vorigen Abschnitt p. 480 für ein solches Gemenge aufgestellten Ausdrücke von U und V:

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1\vartheta + h_1) + n_2(c_2\vartheta + h_2) + \cdots$$

$$V = \frac{\vartheta}{p}(n + n_1 + n_2 + \cdots).$$

hier in Anwendung bringen. Dabei ist es übrigens ganz gleichgültig, ob der genannte Zustand im Experimente wirklich erreicht werden kann, ja ob er überhaupt einen stabilen Gleichgewichtszustand darstellt oder nicht; denn davon sind diese Ausdrücke ganz unabhängig. Durch Vergleichung derselben mit den oben für eine verdünnte Lösung aufgestellten allgemeinen Werthen von U und V ersehen wir, dass für wachsendes ϑ und abnehmendes p die Functionen u die Form $c\vartheta + h$, und die Functionen v die Form ϑ/p annehmen. Daraus ergibt die Definition auf voriger Seite den Werth von $ds = (du + p\,dv)/\vartheta$ und $s = (c + 1)\log\vartheta - \log p + k$, $s_1 = (c_1 + 1)\log\vartheta - \log p + k_1$, u. s. w., wobei nach der dort gemachten Festsetzung die Constanten k von den Molecülzahlen n unabhängig sind. Der Ausdruck der Gesammtentropie wird also:

$$S = n[(c + 1)\log\vartheta - \log p + k + N] + n_1[(c_1 + 1)\log\vartheta - \log p + k_1 + N_1] + \cdots$$

Nun kennen wir aber nach den Entwickelungen des vorigen Abschnitts den Werth der Entropie für ein Gemenge vollkommener Gase vollständig als Function von ϑ, p, n, n_1, $n_2 \ldots$, und zwar ergibt sich aus der Vergleichung des letztgefundenen Ausdrucks mit dem p. 481:

$$N = -\log C, \quad N_1 = -\log C_1, \quad N_2 = -\log C_2 \text{ u. s. w.,}$$

wobei: $C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \ldots}$, $\quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \ldots}$ u. s. w.

Da die Werthe der N gar nicht von ϑ und p abhängen, so bleiben sie dieselben für beliebige Temperaturen und Drucke, und wir können allgemein für die Entropie einer verdünnten Lösung schreiben:

$$S = n(s - \log C) + n_1(s_1 - \log C_1) + n_2(s_2 - \log C_2) + \cdots$$

Hierdurch ist nun auch die gesuchte Function Φ bestimmt. Setzen wir noch zur Abkürzung allgemein:

$$s - \frac{u + pv}{\vartheta} = \varphi,$$

so ist nach der Definition p. 469:

$$\Phi = n(\varphi - \log C) + n_1(\varphi_1 - \log C_1) + n_2(\varphi_2 - \log C_2) + \cdots$$

wobei die φ von den Molecülzahlen unabhängig sind. Folglich:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - \log C, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - \log C_1 \quad \text{u. s. w.}$$

Dieser Ausdruck von Φ umfasst alle von uns bisher behandelten Fälle. Er gilt ebenso für eine verdünnte Lösung, wie für ein Gemenge vollkommener Gase, wie für einen Körper von constanter Zusammensetzung. Im letzteren Fall hat man nämlich nur $n_1 = n_2 = \cdots = 0$ zu setzen und erhält dann $C = 1$, und $\Phi = n\varphi$. Gehen wir daher gleich über zur Betrachtung des allgemeinen Falles. Das System bestehe aus beliebig vielen homogenen, sich berührenden Körpern der betrachteten Art, sein Symbol ist also nach p. 467:

$$n m, \; n_1 m_1, \; n_2 m_2 \cdots + n' m', \; n_1' m_1', \cdots + n'' m'', \; n_1'' m_1'', \cdots + \cdots$$

In diesem System sei irgend eine Zustandsänderung denkbar, von der Form:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \cdots : \delta n' : \delta n_1' : \cdots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \cdots : \nu' : \nu_1' : \cdots$$

Dann ist das Gleichgewicht vorhanden, wenn nach Gl. (I):

$$\Sigma \nu(\varphi - \log C) + \nu_1(\varphi_1 - \log C_1) + \nu_2(\varphi_2 - \log C_2) + \cdots = 0,$$

wobei die Summirung über alle Körper zu erstrecken ist. Anders geschrieben:

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} \Sigma \nu \log C + \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \cdots \\ \quad = \Sigma \nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \cdots \end{cases}$$

Setzen wir zur Abkürzung die rechte Gleichungsseite gleich $\log K$ und schreiben statt der Logarithmen die Zahlen, so lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$\text{(IV}_a\text{)} \qquad \Pi C^{\nu} . C_1^{\nu_1} . C_2^{\nu_2} \cdots = K;$$

links ist zu multipliciren über alle Körper des Systems. K hängt nicht von den Concentrationen ab.

Sei beispielsweise das Gleichgewicht in dem folgenden System dreier Körper zu bestimmen:

$$n\,H_2O,\ n_1\,K_2CO_3,\ n_2\,K_2SO_4 + n'\,BaCO_3 + n''\,BaSO_4.$$

Hierfür haben wir:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2},\quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2},\quad C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2},$$

$$C' = \frac{n'}{n'} = 1,\quad C'' = 1,$$

und für eine etwa eintretende Reaction, wenn sich je ein Molecül Kaliumsulfat und Bariumcarbonat in Kaliumcarbonat und Bariumsulfat umsetzt:

$$\nu = 0,\quad \nu_1 = 1,\quad \nu_2 = -1,\quad \nu' = -1,\quad \nu'' = 1.$$

Daher die Gleichgewichtsbedingung:

$$(\mathrm{IV_a})\qquad \frac{C_1}{C_2} = K,\quad \text{oder}\quad \frac{n_1}{n_2} = K,$$

deren Richtigkeit durch die Versuche von Guldberg und Waage[1]) bestätigt wird. Ueberhaupt zeigt die Gleichung ($\mathrm{IV_a}$) eine grosse Aehnlichkeit mit der von Guldberg und Waage l. c. aus ganz anderen Betrachtungen entwickelten Formel. Es wird daher in Anbetracht des Umstandes, dass die letztere durch die thermochemischen Versuche von Thomsen, dann durch die Bestimmungen specifischer Gewichte von Ostwald und durch die Beobachtungen der Esterbildung von van't Hoff[2]) im wesentlichen eine durchgehende Bestätigung erfahren hat, hier von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, in welchen Stücken die Gleichung ($\mathrm{IV_a}$), welche direct aus dem Entropieprincip hervorgeht, von der Guldberg-Waage'schen Formel abweicht. Wir treffen hier auf einige nicht unwesentliche Unterschiede.

Betrachten wir zuerst die linke Gleichungsseite. Dieselbe hat bei Guldberg-Waage die Form eines Quotienten, indem diejenigen Stoffe, welche sich bei einer eintretenden Reaction gleichzeitig bilden, denen gegenübergestellt sind, welche dabei zerlegt werden. Das Nämliche gilt von der Gleichung ($\mathrm{IV_a}$), da die Exponenten ν positiv oder negativ sind, je nachdem sich durch die Reaction die Molecülzahl

1) Guldberg u. Waage, Études sur les affinités chimiques, Christiania, p. 11. 1867. Journ. f. prakt. Chemie. **19.** p. 91. 1879.

2) Vgl. hierüber Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **2.** p. 651 ff. 1887.

des betreffenden Stoffes vermehrt oder vermindert. Dagegen zeigt sich ein Unterschied in der Messung der inneren Zusammensetzung der Körper des Systems. Während bei uns die Concentration C eines Stoffes eine reine Zahl ist, nämlich das Verhältniss der Zahl der Molecüle des Stoffes zu der Gesammtzahl der in demselben Körper enthaltenen Molecüle, tritt dafür bei Guldberg-Waage die „active Masse" ein, d. h. die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl der Aequivalente — man könnte sie die „räumliche" Concentration nennen, im Gegensatze zu der von uns eingeführten „numerischen" Concentration. Ich glaube nun, dass die letztere in der That geeigneter ist, als Maass der Zusammensetzung eines Körpers zu dienen, und zwar aus verschiedenen Gründen. Einmal erscheint dann die Zusammensetzung des Körpers unabhängig von seiner Dichtigkeit; denn wenn man ihn etwa einfach comprimirt, so ändern sich die numerischen Concentrationen nicht, wohl aber die räumlichen, während doch seine Zusammensetzung dieselbe bleibt. Ferner wird auch die thermodynamische Bedeutung der Grösse K in der Gleichung (IV_a) eine einfachere, sie ist insbesondere unabhängig von den Volumina der Körper, was in der Guldberg-Waage'schen Formel nicht immer zutrifft.[1]) Endlich aber gewinnen wir den Vortheil, die Gleichgewichtsbedingung in genau derselben Form auf homogene wie heterogene Systeme anwenden zu können; denn für einen unlösbaren festen Körper z. B. wird $C = 1$, und sein Einfluss verschwindet von selber aus der linken Gleichungsseite. Bei Guldberg-Waage dagegen hat man in diesem Fall den besonderen Satz nöthig, dass die active Masse eines unlöslichen Körpers constant ist.

Noch wichtiger ist der folgende Punkt: die Concentrationen C sind durch die Zahl der Molecüle, nicht etwa durch die der Aequivalentgewichte zu messen. Man darf nicht glauben, dass es auf dasselbe hinauskommt, wenn man statt der Moleculargewichte die Aequivalente nimmt und dafür die Exponenten ν alle gleich 1 setzt. Dadurch würde

1) Siehe z. B. Guldberg u. Waage, Journ. f. prakt. Chem. **19.** p. 95. 1879.

das durch die Gleichung (IV_a) ausgesprochene Gesetz ein ganz anderes werden. In der That haben wir bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen wesentlichen Gebrauch gemacht von dem Avogadro'schen Satz, dass im vollkommenen Gaszustand die Molecularvolumina aller Gase gleich sind, was natürlich nicht für die Aequivalentvolumina gilt. An diesen Satz und den anderen, dass sich jeder Stoff durch gehörige Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung in den vollkommenen Gaszustand bringen lasse, ist unsere ganze Entwickelung geknüpft.

Schliesslich unterscheidet sich die linke Gleichungsseite (IV_a) von der Guldberg-Waage'schen Formel noch dadurch, dass in ihr nicht nur die Concentrationen der gelösten Stoffe, sondern auch die des Lösungsmittels selber (C ohne Zifferindex, nahezu $= 1$) vorkommt. Zwar wird in vielen Fällen dieser Umstand keine Aenderung der Gleichung bedingen, so immer dann, wenn durch die Reaction die Molecülzahl des Lösungsmittels in der Lösung weder vermehrt noch vermindert wird, weil dann $\nu = 0$ und C als Factor ganz verschwindet; er gewinnt aber eine wesentliche Bedeutung, sobald die Reaction den Eintritt oder Austritt von Molecülen des Lösungsmittels aus der Lösung mit sich bringt, z. B. beim Verdampfen oder Gefrieren einer Lösung. Wir werden für diesen Fall, der bei Guldberg-Waage einer besonderen Behandlung bedarf, in der Gleichung (IV_a) aber wie jeder andere enthalten ist, weiter unten Beispiele erbringen.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der rechten Gleichungsseite, so haben hier Guldberg und Waage nur eine gewisse Affinitätsconstante, abhängig von Temperatur, Druck und der Natur der reagirenden Stoffe, nicht aber von den Concentrationen. Dasselbe gilt von der Grösse K in der Gleichung (IV_a), nur mit der näheren Ergänzung, dass:

$$K = \Pi\, e^{\nu\varphi} \,.\, e^{\nu_1\varphi_1} \,.\, e^{\nu_2\varphi_2} \dots$$

zu multipliciren über alle Körper des Systems. K ist also ein Product, dessen einzelne Factoren sich auf je einen der gelösten Stoffe und auf das Lösungsmittel selber (φ ohne Zifferindex) beziehen und deren Werth durch die Definition

der φ p. 489 allgemein auf Entropie, Energie und Volumen zurückgeführt ist, unabhängig von der Concentration und dem Grade der Verdünnung. — Man kann aber noch mehr sagen. Wenn sich in einer Lösung die Ziffern 1 und 2 auf zwei Salze beziehen, die aus einer gemeinschaftlichen Base gebildet sind, so ist nach Messungen von Thomsen und besonders Ostwald[1]) in vielen Fällen das Product $e^{\nu_1 \varphi_1} . e^{\nu_2 \varphi_2}$ ganz unabhängig von der Base, und nur abhängig von der Natur der Säuren und des Lösungsmittels. Aehnliches gilt bei zwei Salzen, in denen die Säure gemeinschaftlich ist. Da indess dies Gesetz nicht direct aus dem Entropieprincip entspringt, so wollen wir hier, wo es sich nur um die Folgerungen jenes Princips handelt, auf näheres Eingehen verzichten und die Untersuchung der mannichfachen wichtigen Consequenzen, die sich daraus ergeben, einer anderen Stelle überweisen.

Einem Körper von constanter Zusammensetzung (z. B. einem unlöslichen festen Körper) entspricht in dem Ausdruck von K natürlich nur ein einziger Factor von der Form $e^{\nu \varphi}$. Besteht das System aus lauter solchen Körpern, so werden alle Concentrationen $C, C' \cdots = 1$, und wir erhalten als Bedingung des Gleichgewichts:

$$1 = e^{\nu \varphi + \nu' \varphi' + \cdots} \text{ oder } \nu \varphi + \nu' \varphi' + \cdots = 0,$$

dieselbe Gleichung, die schon p. 475 für diesen speciellen Fall abgeleitet wurde. Für ein Gemenge vollkommener Gase mit den Molecülzahlen $n, n_1, n_2 \ldots$ wird nach p. 489 unter Berücksichtigung der kurz vorher für ein vollkommenes Gas abgeleiteten Werthe von s, u, v:

$$\varphi = (c + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k - \frac{h}{\vartheta},$$

$$\varphi_1 = (c_1 + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta} \text{ u. s. w.,}$$

und hiermit geht aus Gl. (IV_a) wieder die nämliche Gleichgewichtsbedingung für ein Gemenge vollkommener Gase hervor, wie im vorigen Abschnitt, sodass die allgemeine Bedeutung dieser Gleichung klar ersichtlich ist.

Die bekannten Eigenschaften der Affinitätsconstanten K

---

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. p. 777 ff. 1887.

ermöglichen es, ihre Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck anzugeben und dadurch Schlüsse zu ziehen auf die Abhängigkeit der Bedingungen des Gleichgewichts von Temperatur und Druck.

Einfluss der Temperatur. — Differenziiren wir die identische Gleichung:

$$\log K = \Sigma \nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \cdots$$

partiell (bei constantem p) nach ϑ, so ergibt sich:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \sum \nu \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} + \cdots$$

oder, nach der p. 473 entwickelten Relation:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \frac{\Sigma (\nu u + \nu_1 u_1 + \cdots) + p\,\Sigma (\nu v + \nu_1 v_1 + \cdots)}{\vartheta^2}.$$

Nun stellt aber der Zähler des Bruches die Wärmemenge vor, welche von aussen dem System zugeführt wird, wenn bei constanter Temperatur und bei constantem Druck eine Reaction derart stattfindet, dass sich die Molecülzahlen der einzelnen Stoffe um $\nu, \nu_1, \nu_2 \ldots$ verändern. (Innere Energie + äussere Arbeit). Folglich ist, wenn wir diese Wärmemenge mit Q_0 bezeichnen:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \frac{Q_0}{\vartheta^2}.$$

Dies ist die von van't Hoff[1]) für den Einfluss der Temperatur aufgestellte Gleichung, abgesehen von einem Zahlencoëfficienten, der von den gewählten Maasseinheiten herrührt. Sie lehrt u. a., dass, wenn die Reaction ohne Wärmetönung verläuft, die Affinitätsgrösse K, also auch die Bedingung des Gleichgewichts, unabhängig von der Temperatur ist. Ihre Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist genügend dargethan.

Einfluss des Druckes. — Ganz ebenso erhalten wir durch Differentiation von $\log K$ nach p, bei constantem ϑ:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = \sum \nu \frac{\partial \varphi}{\partial p} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \cdots$$

oder, mit Berücksichtigung der Relation p. 473:

---

1) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous. (kgl. svensk. vet. handl. **21.** Nr. 17). Stockholm 1886.

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = -\frac{\Sigma(\nu v + \nu_1 v_1 + \cdots)}{\vartheta}.$$

Der Zähler des Bruches stellt die Zunahme des Gesammtvolumens vor (Summe der Volumenveränderungen der einzelnen Körper des Systems), welche eintritt, wenn bei constanter Temperatur und constantem Druck die Molecülzahlen der Stoffe sich um $\nu, \nu_1, \nu_2 \ldots$ ändern. Nennen wir diese Volumenänderung des Systems V_0, so ergibt sich:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = -\frac{V_0}{\vartheta},$$

eine Gleichung, die u. a. lehrt, dass das Gleichgewicht unabhängig vom Druck ist, wenn eine Reaction keine Volumenänderung des Systems hervorruft. In dieser Allgemeinheit dürfte sie noch nicht abgeleitet worden sein, wenn auch in speciellen Fällen, besonders für Löslichkeitsprocesse, die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

Wir wollen nun zunächst noch die Anwendung der Gleichung (IV) auf ein Paar besonders einfache Fälle besprechen, die früher noch nicht unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden konnten.

Dampfspannung verdünnter Salzlösungen.

Es soll der Druck p des gesättigten Wasserdampfes über einer verdünnten Salzlösung bei der gegebenen Temperatur ϑ ermittelt werden. Bezeichnen wir das Moleculargewicht des gelösten Salzes mit m_1, so haben wir für das in Betracht kommende System als symbolische Bezeichnung:

$$n\,\mathrm{H_2O}, \quad n_1 m_1 + n' H_2O.$$

Das System besteht aus zwei homogenen Körpern: der Lösung von n_1 Molecülen Salz in n Molecülen Wasser (n_1 sehr klein gegen n), und n' Molecülen Wasserdampf. Die Concentrationen sind daher:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \qquad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \qquad C' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Für eine eintretende Reaction (Verdampfung von Wasser) ist:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu' = 1.$$

Also reducirt sich für das Gleichgewicht die Bedingung (IV) auf:

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

Dabei bezieht sich φ auf die Moleculargewichtseinheit von reinem flüssigen Wasser, φ' auf Wasserdampf. Beachtet man den Werth von C (nahezu $= 1$), so folgt:

$$\frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Diese Gleichung drückt die Bedingung aus, die im Gleichgewichtszustand zwischen Concentration, Temperatur und Druck herrscht; man kann ihr durch Berücksichtigung der Bedeutung der Function φ noch eine anschaulichere Form geben. Wenn wir den Druck des gesättigten Wasserdampfes über reinem flüssigen Wasser bei der gegebenen Temperatur ϑ mit p_0 bezeichnen, so haben wir, nach Potenzen von $(p - p_0)$ entwickelt:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 \cdot (p - p_0), \qquad \varphi' = \varphi_0' + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 \cdot (p - p_0).$$

Hierbei bedeutet der angefügte Index 0, dass für den Druck der Werth p_0 einzusetzen ist. Die Reihe kann bei der ersten Potenz abgebrochen werden, da $(p - p_0)$ wegen des hohen Verdünnungsgrades jedenfalls sehr klein ist. Durch Subtraction ergibt sich dann:

$$\varphi' - \varphi = \varphi_0' - \varphi_0 + (p - p_0) \cdot \left\{\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0\right\}.$$

Aber nach p. 476 ist $\varphi_0 = \varphi_0'$ und nach p. 473 haben wir:

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v_0'}{\vartheta} \text{ und } \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v_0}{\vartheta},$$

wenn v_0' und v_0 die Molecularvolumina von dampfförmigem und flüssigem reinen Wasser bei der Temperatur ϑ und dem Druck p_0 bezeichnen. Dadurch wird die obige Gleichgewichtsformel:

$$\frac{n_1}{n} = (p_0 - p) \cdot \frac{v_0' - v_0}{\vartheta}.$$

Vernachlässigt man endlich v_0 gegen v_0', setzt ferner mit Rücksicht auf die von uns p. 480 festgesetzte Einheit des Moleculargewichts $v_0' = \vartheta / p_0$, was besonders bei niedrigen Drucken ohne bedeutenden Fehler geschehen kann, so lässt sich die Gleichung in der Form schreiben:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n},$$

d. h. die verhältnissmässige Erniedrigung der Dampfspannung ist direct gleich der Concentration. (Verhältniss der Molecülzahl des Salzes zu der des Wassers.) Diese Gleichung ist natürlich unabhängig von der in unseren Rechnungen gewählten besonderen Einheit des Moleculargewichts. Nehmen wir eine einprocentige Lösung (1 Gewichtstheil Salz in 100 Gewichtstheilen Wasser), die allerdings nicht immer den Bedingungen des Verdünnungsgrades genügen wird, so ist $n \, . \, H_2O = 100 \, n_1 \, . \, m_1$, oder, für $H_2O = 18$, $n_1/n = 1/(5{,}6 \, . \, m_1)$. Dies oben substituirt, ergibt:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \, . \, m_1 \cdot 5{,}6 = 1 \, .$$

In dieser Form hat van't Hoff[1]) das Gesetz der molecularen Dampfspannungserniedrigung aus der Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprocesses hergeleitet, jedoch mit der wesentlichen Modification, dass auf der rechten Gleichungsseite statt der Zahl 1 eine Constante i auftritt, abhängig von der Natur des Salzes. Von der Bedeutung dieser Divergenz und der Ursache der vielen scheinbaren Abweichungen in den Werthen der beobachteten Dampfspannungen von dem hier abgeleiteten Gesetz wird weiter unten ausführlich die Rede sein.

Gefrierpunkt verdünnter Salzlösungen.

Es soll die Gefriertemperatur ϑ einer verdünnten wässerigen Salzlösung unter dem Atmosphärendruck p angegeben werden. Bezeichnen wir wieder das Moleculargewicht des gelösten Salzes mit m_1, so haben wir als symbolische Bezeichnung des Systems:

$$n \, . \, H_2O, \;\; n_1 \, . \, m_1 + n' \, . \, H_2O \, .$$

(System zweier homogener sich berührender Körper, von denen der eine aus n Molecülen Wasser und n_1 Molecülen Salz, der andere aus n_1 Molecülen Eis zusammengesetzt ist.) Die Concentrationen sind:

1) van't Hoff, l. c. p. 22.

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = 1,$$

und die gleichzeitigen Aenderungen der Molecülzahlen, wenn ein Molecül Wasser aus der Lösung gefriert:

$$\nu = -1, \qquad \nu_1 = 0, \qquad \nu' = 1.$$

Daher besteht Gleichgewicht, wenn nach Gl. (IV):

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

Dabei bezieht sich φ auf die Moleculargewichtseinheit von reinem flüssigen Wasser, φ' auf Eis. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass n_1 sehr klein gegen n, wird:

$$-\log C = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Diese Gleichgewichtsbedingung lässt sich durch Einsetzung der Werthe für φ' und φ noch etwas umformen. Bezeichnen wir die Gefriertemperatur des reinen Wassers unter Atmosphärendruck p mit ϑ_0, so wird durch Entwickelung nach Potenzen von $(\vartheta - \vartheta_0)$:

$$\varphi' = \varphi_0' + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta}\right)_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0), \qquad \varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0).$$

Hierbei bedeutet der angefügte Index 0, dass für die Temperatur der Werth ϑ_0 einzusetzen ist. Die Reihe kann bei der ersten Potenz abgebrochen werden, da wegen der hohen Verdünnung $(\vartheta - \vartheta_0)$ sehr klein ist. Dann ergibt sich:

$$\varphi' - \varphi = \varphi_0' - \varphi_0 + (\vartheta - \vartheta_0) \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta}\right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)_0 \right\}.$$

Aber nach p. 476 ist $\varphi_0' = \varphi_0$ und nach p. 473 ist:

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta}\right)_0 = \frac{u_0' + p v_0'}{\vartheta_0^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)_0 = \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta_0^2},$$

wenn v_0' und v_0 die Molecularvolumina, u_0' und u_0 die molecularen Energien von festem und flüssigem Wasser bei der Temperatur ϑ_0 und dem Drucke p bezeichnen. Dadurch wird die Gleichgewichtsformel:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta - \vartheta_0) \cdot \frac{(u_0' - u_0) + p(v_0' - v)}{\vartheta_0^2},$$

oder, da der Zähler des Bruches auf der rechten Gleichungsseite offenbar die Schmelzwärme (innere Energie plus äussere

Arbeit) eines Molecüls Eis Q_0, mit negativem Vorzeichen ausdrückt:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta_0 - \vartheta) \cdot \frac{Q_0}{\vartheta_0^2}.$$

Nun ist im absoluten Centimeter-Gramm-Secunde-Celsiusgrad-System ϑ_0 nahe $= 273$, ferner die Schmelzwärme eines Gramms Eis nahe $= 80 . 42800 . 981$ (80 die Schmelzwärme in Calorien, 42800 das mechanische Wärmeäquivalent, 981 die Beschleunigung der Schwere), also die moleculare Schmelzwärme in der von uns p. 480 gewählten Einheit des Moleculargewichts: $80 . 42800 . 981 . 18 : (828 . 10^6) = Q_0$. Damit erhalten wir aus der letzten Gleichung:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta_0 - \vartheta) : 102,$$

d. h. die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102 ist gleich der Concentration (Verhältniss der Molecülzahl des Salzes zu der des Wassers). Da die Concentration eine reine Zahl ist, so ist die Zahl 102 von der Dimension einer Temperatur. Legt man eine einprocentige Lösung (1 Gewichtstheil Salz in 100 Gewichtstheilen Wasser) zu Grunde, so ist $n\,H_2O = 100\,n_1 m_1$, oder für $H_2O = 18$: $n_1/n = 1/(5{,}6 . m)$. Dies oben substituirt ergibt:

$$\frac{(\vartheta_0 - \vartheta) . m_1}{18{,}2} = 1.$$

Vergl. die entsprechende, auf ganz anderem Wege abgeleitete Gleichung von van't Hoff[1]), in welcher rechts statt der Zahl 1 wieder die schon oben erwähnte Constante i auftritt, deren Bedeutung wir sogleich untersuchen werden.

Scheinbare Abweichungen von der Theorie.

Wenn man die von uns im Obigen entwickelten Folgerungen der Theorie, insbesondere die Gesetze der Dampfspannung und des Gefrierpunktes verdünnter Salzlösungen mit den Ergebnissen der in neuerer Zeit hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen von Wüllner, Rüdorff,

1) van't Hoff, l. c. p. 24.

de Coppet und hauptsächlich Raoult[1]) vergleicht, d. h. wenn man die von der Theorie geforderte Relation zwischen der Verminderung der Dampfspannung, resp. der Gefriertemperatur einerseits und dem Moleculargewicht des Salzes andererseits an der Hand der Versuchsresultate prüft, so zeigt sich in vielen Fällen eine bemerkenswerthe Abweichung; und wenn auch bei manchen Versuchen die der Gültigkeit jener Relation zu Grunde liegenden Bedingungen, besonders hinsichtlich des genügenden Verdünnungsgrades, nicht ausreichend erfüllt sein mögen, so lässt sich doch nicht verkennen, dass bei vielen, ja bei den meisten Salzen, die genannte Abweichung nicht derartigen secundären Umständen zugeschrieben werden kann. Es zeigt sich nämlich, dass in den oben p. 497 und 499 für die Dampfspannung und den Gefrierpunkt einprocentiger Lösungen abgeleiteten Gleichungen die Einsetzung der beobachteten Werthe und des Moleculargewichts m_1 des Salzes die linke Gleichungsseite keineswegs gleich 1 macht, sondern dass meistens ein etwas grösserer Werth resultirt. Dieser Umstand hat van't Hoff veranlasst, an die Stelle der von Guldberg und Waage gegebenen allgemeinen Gleichgewichtsgleichung eine andere zu setzen, die sich von jener durch Einführung einer besonderen, von der Natur der gelösten Substanz abhängigen Constanten i unterscheidet, in der Art, dass statt der Zahl 1 in jenen Relationen die Constante i auftritt. van't Hoff hat auch für eine Reihe von in Wasser löslichen Substanzen die Werthe von i nach verschiedenen Methoden berechnet.[2])

Es fragt sich nun, wie sich die von uns entwickelte Theorie, die in ihren Grundlagen von der van't Hoff'schen wesentlich verschieden ist, zu diesen Verhältnissen zu stellen hat. Die Voraussetzungen, auf welche sie sich gründet, sind so allgemeiner Natur, dass sich schwer an ihnen etwas ändern lässt. Dieselben bestehen einerseits in der Annahme der unbeschränkten Gültigkeit des Entropieprincips, andererseits in der, dass alle Substanzen sich durch genügende

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **1.** p. 403 ff. 1885.
2) van't Hoff, l. c. p. 27.

Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung in den vollkommenen Gaszustand bringen lassen, und dass für diesen Zustand das Avogadro'sche Gesetz gültig ist. Wollte man eine von diesen Annahmen aufgeben, so hiesse das gerade an denjenigen Gesetzen rütteln, die uns unter allen als das zuverlässigste Fundament aller theoretischen Untersuchungen erscheinen, und in denen wir gerade den Hauptvorzug der von uns eingeschlagenen Methode erblicken. Ehe wir uns zu einem solchen Schritt entschliessen, müssen wir vielmehr alles aufbieten, um mit anderen Annahmen durchzukommen.

So bleibt nichts übrig, als die theoretischen Formeln für Dampfspannung und Gefriertemperatur als in der That gültig anzuerkennen und den Grund der beobachteten Abweichungen in einer unrichtigen Anwendung derselben zu suchen. Da aber die Werthe der Dampfspannung und der Gefriertemperatur, weil direct aus der Beobachtung hervorgehend, als der Ausdruck von Thatsachen aufgefasst werden müssen, so sind wir zu der Annahme genöthigt, dass der Werth des Moleculargewichtes m_1 eines Salzes in der Lösung, deren Dampfspannung oder Gefrierpunkt beobachtet wurde, nicht derjenige ist, wie ihn die theoretische Ableitung der Relation voraussetzt; mit anderen Worten: Jede scheinbare Abweichung von der Theorie ist ein Anzeichen dafür, dass die Molecüle des Salzes in der Lösung nicht diejenigen sind, die man gemeiniglich als solche betrachtet, sondern dass das Salz in der Lösung eine chemische Veränderung erfahren hat.

Es ist leicht nachzuweisen, dass und in welcher Weise eine chemische Veränderung (Zersetzung) des Salzes in der Lösung die Form der theoretischen Relation modificirt. Nehmen wir nämlich an, die Salzmolecüle seien nicht alle gleichartig, sondern es befänden sich unter ihnen n_1 mit dem Moleculargewicht m_1, ferner n_2 mit dem Moleculargewicht m_2 u. s. w., so würde das Symbol des in Betracht kommenden Systems sein:

$$n\,H_2O,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2, \cdots + n'\,H_2O,$$

wobei $n'.H_2O$ entweder Dampf oder Eis bedeutet. Die Concentrationen werden dann:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \cdots}, \qquad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \cdots},$$

$$C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \cdots} \text{ u. s. w.}$$

$$C' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Wenn ein Molecül Wasser verdampft, resp. gefriert, so ist:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ldots \quad \nu' = 1,$$

und die Gleichgewichtsformel (IV) wird:

$$-\log C = -\varphi' + \varphi,$$

oder mit Rücksicht auf den Werth von C (nahe $= 1$):

$$\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n} = -\varphi' + \varphi.$$

Hieraus leitet sich genau in derselben Weise wie oben das Gesetz der molecularen Dampfspannung und der Gefrierpunktserniedrigung her:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{102} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n},$$

d. h. für irgend eine verdünnte wässerige Lösung ist die verhältnissmässige Erniedrigung der Dampfspannung oder auch die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102, direct gleich dem Verhältniss der Zahl aller Molecüle des gelösten Stoffes (einerlei ob sie gleichartig oder ungleichartig sind) zu der Zahl der Wassermolecüle. Diese Formel beansprucht genaue numeriscne Gültigkeit, sie ergibt für die meisten Stoffe eine grössere Molecülzahl als die gewöhnlich angenommene, d. h. eine theilweise oder vollkommene chemische Zersetzung der Stoffe in der Lösung.

Wenn auch die Consequenzen dieses Satzes eine wesentliche Modificirung der bisher im ganzen herrschenden Anschauungen über die Constitution von Lösungen verlangen, so ist mir doch keine Thatsache bekannt, welche ihre Unhaltbarkeit beweisen würde. Ja, es scheinen manche Beobachtungen auf anderen Gebieten (die verhältnissmässig starken Affinitäten verdünnter Lösungen, die an die Eigenschaften des

status nascendi erinnern, die leichte Zersetzbarkeit durch die schwächsten galvanischen Ströme, die Erscheinungen der inneren Reibung) gerade dafür zu sprechen, dass in allen verdünnten Lösungen eine mehr oder minder vollkommene Zersetzung der Molecüle der gelösten Stoffe statt hat. Diese Auffassung schliesst sich übrigens gut den von L. Meyer[1], W. Ostwald[2], S. Arrhenius[3]) über die Beschaffenheit der Molecüle gelöster Stoffe entwickelten Ansichten an, indem sie nur noch um einen Schritt weitergeht und die Stufe des Zersetzungsgrades numerisch feststellt. Auch der Ausgangspunkt der Theorie van't Hoff's, dass ein Stoff sich in verdünnter Lösung wie ein vollkommenes Gas verhält, kann schliesslich zu ähnlichen Folgerungen führen. Denn wie bei vollkommenen Gasen die abnormen Dichten durch eine Zersetzung der Molecüle erklärt werden, so kann man die Abweichung des Werthes der Constanten i des Gesetzes von Boyle und Gay-Lussac[4]) von dem normalen Werth 1 einer Zersetzung der Molecüle des gelösten Stoffes zuschreiben. Jedenfalls steht soviel fest, dass die Annahme des von uns hier abgeleiteten Gesetzes die einzige Möglichkeit bietet, um die bisher als die solidesten Grundlagen der Forschung erkannten und bewährten allgemeinen Principien der Thermodynamik mit den Ergebnissen der Erfahrung in Einklang zu bringen.

Kiel, Juli 1887.

---

1) L. Meyer, Moderne Theorien d. Chemie. p. 327.

2) W. Ostwald, l. c. 1. p. 817.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie. **1**. p. 297. 1887. Mém. de l'Acad. de sc. de Suède. 6. Juni 1883.

4) van't Hoff, l. c. p. 14.

VIII. *Bemerkung über den Zusammenhang der Compressibilität einer Lösung mit derjenigen der Bestandtheile; von Ferdinand Braun.*

Im letzten Heft dieser Annalen geben die Herren Röntgen und Schneider[1]) einen Nachtrag zu ihren früheren Untersuchungen über Compressibilität, dessen einer Theil mich zu zwei Bemerkungen veranlasst. Die Herren Verfasser haben die Compressibilität von Steinsalz in der gleichen Weise, wie auch ich, bestimmt und finden 5.10^{-6}, während ich $1,4.10^{-6}$ für dieselbe Grösse angab.[2]) Die Herren lassen unentschieden, welche Zahl die richtigere sei. Ich habe ausdrücklich darauf hingewiesen, dass meine Zahlen voraussichtlich, nach der Natur der Methode, mit sehr grossen procentischen Fehlern behaftet sind. Die Beobachtungen sollten für mich mehr eine Orientirung über die Grössenordnung sein. Denn die allgemeinen Schlüsse, für welche sie benutzt wurden,[3]) bleiben ungeändert, wenn die Zahlen auch mit 2 oder 3 multiplicirt oder dividirt werden müssten. Auch in einer numerischen Rechnung, für welche ich die Compressibilität des Chlornatriums brauchte, würde ein Fehler um 100 Proc. in dieser Grösse das Endresultat nur um 1 Proc. ändern. Dazu kommt, dass eine Prüfung derjenigen Gleichung, für welche ich sie verwendete, eigentlich nur eine Controle für die experimentelle Bestimmung vieler in die Gleichung eingehender Constanten sein kann, da die Gleichung selber nur eine mathematische Identität ist, physikalisch interpretirt. Und da ich meine Zahl selber für sehr unsicher und zu klein hielt, so habe ich mich auch nicht gescheut in dieser Rechnung, indem ich annahm, dass die Fehler ihren grössten möglichen Werth erreichten und sich alle in derselben Richtung geltend machten, den damit für sie eintretenden grössten Werth 4.10^{-6} einzuführen. Die Herren Röntgen und Schneider hatten ganz andere Zwecke im Auge, sie brauchten eine

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **31.** p. 1000. 1887.
2) Braun, Wied. Ann. **30.** p. 266. 1887.
3) Braun, l. c. p. 268.

viel grössere Genauigkeit, und ich würde daher, sofern es sich um meine Bestimmungen handelt, ihren Zahlen unbedenklich den grösseren Werth zugestehen und die von ihnen angegebene 5.10^{-6} als der Wahrheit näher liegend betrachten. Ich finde nun aber, dass aus den Elasticitätsmessungen von W. Voigt[1]) nach ja viel genaueren Methoden für dieselbe Grösse $1{,}6.10^{-6}$ folgt.

Dies nebenbei. Hauptzweck ist, einer Schwierigkeit vorzubeugen, welche für den Leser entstehen könnte, welcher die Arbeit der Herren Röntgen und Schneider mit meiner angeführten vergleicht. Die Herren Verfasser berechnen aus der Compressibilität der Kochsalzlösungen diejenige des festen Salzes und finden sie in guter Uebereinstimmung mit dem direct von ihnen ermittelten Werthe. Sie gehen dabei aus von der versuchsweise gemachten Annahme, dass man die Compressibilität γ einer Lösung, welche in der Volumeinheit v' ccm Wasser und v'' ccm Salz enthält, darstellen könne durch:

$$(1) \qquad \gamma = \gamma' v' + \gamma'' v''; \; v' + v'' = 1,$$

wenn γ' und γ'' die Compressionscoëfficienten der Bestandtheile sind. Bedeutet n die „Molecülzahl" einer $p$procentigen Salzlösung, d. h. eine Grösse, welche definirt ist durch:

$$(2) \qquad n = \frac{10^6}{m} \cdot \frac{p}{100 - p},$$

wo m das Moleculargewicht des Salzes ($H_2 = 2$) bedeutet, und definirt man ferner eine Constante a durch die Gleichung:

$$(3) \qquad n = a \frac{v''}{v'},$$

---

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 214. 1876 gibt für die Constanten des Steinsalzes:

$$A = 83 \,.\, 10^4 \text{ Atmosphären},$$
$$B = 53 \,.\, 10^4 \text{ Atmosphären},$$

woraus die cubische Compressibilität μ sich berechnet (Neumann, Vorlesungen über Elasticität. Leipzig, Teubner, 1885, p. 181) für 1 Atmosphäre Druck:

$$\mu = \frac{3}{A + 2B} = \frac{3}{189} 10^{-4} = 1{,}6 \,.\, 10^{-6}.$$

so leiten die Herren **Röntgen** und **Schneider** aus (1) und (3) ab die Relation:

$$(\gamma - \gamma'')(n + a) = (\gamma' - \gamma'')a \quad \text{oder:}$$

$$(y - b)(n + a) = (1 - b)a, \tag{4}$$

worin y die „relative scheinbare Compressibilität" der Lösung, b diejenige des gelösten Körpers bezeichnet. Ist $\varkappa$ die cubische Compressibilität des Glases, so ist also:

$$y = \frac{\gamma - \varkappa}{\gamma' - \varkappa}; \quad b = \frac{\gamma'' - \varkappa}{\gamma' - \varkappa}. \tag{5}$$

Für fünf verschieden concentrirte Chlornatriumlösungen haben sie n und y ermittelt; sie benutzen zwei der Bestimmungen, um a und b zu berechnen, und finden, dass mit Einführung dieser a und b die Gleichung (4) die Beobachtungen sehr gut darstellt. Denkt man sich die Formel giltig bis zu $n = \infty$, so wird $y = b$, und der hieraus nach (5) berechnete Werth γ'' ($4{,}7$ bis $4{,}8 \,.\, 10^{-6}$) ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit dem direct gefundenen ($5{,}0 \,.\, 10^{-6}$) für die Compressibilität des festen Salzes.

Nun hatte ich früher geschlossen[1]), dass die Gleichung (1) die Beobachtungen nicht darstelle, sondern dass man z. B., wenn γ' als die Compressibilität des Wassers angenommen wird, dem γ'' **negative** Werthe beilegen müsse, um γ nach Formel (1) zu berechnen, und ich war daher durch die Resultate sehr überrascht, da unsere Folgerungen sich gegenseitig auszuschliessen scheinen. Aber auch die neueren Beobachtungen der Herren **Röntgen** und **Schneider** zeigen, dass mein Schluss nicht falsch ist. Setzt man nach den Beobachtungen dieser Herren:

$$\gamma' = 46{,}7\,[2]), \qquad \gamma = 27{,}7$$

für eine 26,4 procentige Lösung, so erhält man aus den specifischen Dichten für diese Lösung:

$$v'' = 0{,}1420, \qquad v' = 0{,}8580 \quad \text{und} \quad \gamma'' = -\,87{,}2,$$

also auch negativ, wie ich früher geschlossen. —

Oder berechnet man γ, die Compressibilität der Lösung

1) **Braun**, l. c. p. 267.

2) Ich lasse im Folgenden überall bei den Zahlen für die γ den Factor 10^{-6} weg.

aus $\gamma' = 46{,}7$ und $\gamma'' = 5$, den Zahlen der Herren Röntgen und Schneider, so findet sich $\gamma = 40{,}9$, statt des beobachteten 27,69. Dabei ist es für die Rechnung nach Gl. (1) gleichgültig, welchen Werth man $\varkappa$ gibt, da dieses wegen $v' + v'' = 1$ stets wieder herausfällt. —

Oder fragt man sich endlich, welche Compressibilität man denn höchstens dem Wasser zuerkennen dürfe, um die Compressibilität der Lösung aus derjenigen der Bestandtheile nach (1) einfach zusammensetzen zu können, so ergibt sich Folgendes: Die Compressibilität wird immer durch Aufnahme von Salz sehr stark herabgedrückt, wie das letzte Zahlenbeispiel auffällig zeigt. Denkt man sich γ'' unbekannt, so erreicht γ nach Gl. (1) offenbar seinen kleinsten Werth für $\gamma'' = 0$. Um bei dieser extremen Annahme das beobachtete $\gamma = 27{,}7$ zu erreichen, müsste man $\gamma' = 32{,}3$ nehmen, während 46,7 beobachtet ist. Es bleibt also auch die Form bestehen, in welche ich das Resultat der einfachen Rechnung kleidete, dass das Wasser der Lösung gewissermassen durch das in der Lösung befindliche Salz starrer geworden sei.

Die Zahlen der Herren Röntgen und Schneider modificiren also meine Schlüsse nicht, was übrigens die Herren auch nicht behauptet haben, was aber mir aus ihren Resultaten zu folgen schien, ebenso wie es mancher Leser glauben wird, falls er beide Arbeiten miteinander vergleicht. Andererseits sind die Beobachtungen der Herren Röntgen und Schneider überhaupt sehr sorgfältig und jedenfalls frei von Fehlern, welche auch nur entfernt das Resultat erklären könnten. Auch gegen ihre Rechnungsweise oder Schlussfolgerungen sehe ich keinen Einwand, ebenso wie bei der numerischen Constantenbestimmung nicht etwa ein Rechenfehler untergelaufen ist, sodass zwei sich scheinbar ausschliessende Resultate doch nebeneinander müssen bestehen können.

Die Lösung des Widerspruches liegt, glaube ich, darin, dass die Herren Röntgen und Schneider die Grösse a aus zwei Gleichungen von der Form der Gl. (4) bestimmen; dann zeigen die Beobachtungen, dass a und b constant sind,

und führt man den mit diesem a (7391) aus (3) berechneten Werth v'' in (1) ein, so genügen die Beobachtungen natürlich auch dieser Gleichung, ebenso wie der Gl. (4), die nur eine Transformation derselben vorstellt. — Nun ist aber a auch direct aus (2) und (3) berechenbar; und bestimmt man es aus dieser Definitionsgleichung, so ergibt sich ein ungefähr fünfmal grösserer Werth (37150), den ich als A bezeichnen will. Will man Gl. (1) direct auf Beobachtungen anwenden, so muss mit diesem A gerechnet werden, denn nur dann entspricht das Verhältniss v''/v' den realiter gegebenen Umständen.[1] Die Zahl a führt dagegen zu falschen Werthen, z. B. für eine 26,4 procentige Lösung zu $v'' = 0{,}454$, eine Unmöglichkeit, da bei 26,4 Gewichtsprocenten Chlornatrium nicht 45,4 Volumprocente dieses Körpers in der Lösung sein können. Die Gl. (4) bleibt indessen als Form, in der sich die Beobachtungen darstellen lassen, ungeändert gültig, ebenso wie alle Schlüsse, die aus dieser blossen Form folgen.

Tübingen, 8. August 1887.

IX. *Ueber die Eigenschaften der Alkalien, die electromotorische Kraft des Zinks zu erhöhen; von J. H. Koosen.*

Schon vor mehr als 30 Jahren wurde von Grove, Joule, Poggendorff u. a. die Erscheinung beobachtet, dass die electromotorische Kraft der damals gebräuchlichen Elemente bedeutend erhöht wird, wenn man das Zink anstatt in verdünnter Säure in Kali- oder Natronlauge stellt. Es kann diese Erscheinung nicht durch die blosse Anwesenheit der Alkalien, deren Contact mit dem Zink, erklärt werden, sie müssen vielmehr selbst in den chemischen Process, der in der Kette vorgeht, eintreten, und erst wenn wir alle Theile dieses chemischen Vorganges kennen, werden wir uns

1) Mit Einführung von diesem A in (4) wird dann b nicht mehr constant gefunden.

Rechenschaft sowohl qualitativ als quantitativ über den Einfluss der Alkalien geben können.

Die gebräuchlichen galvanischen Elemente haben im allgemeinen einen complicirten chemischen Process, mit Ausnahme etwa des Daniells; wir kennen nicht einmal genau, was in dem so sehr verbreiteten Lèclanché in chemischer Beziehung vorgeht, welche Rolle der Salmiak und der Braunstein übernimmt. Diese Complication wird noch erhöht durch die Einwirkung der Alkalien.

Nach zahlreichen von mir gemachten Versuchen lässt sich nicht daran zweifeln, dass durch das Hinzutreten des Kali hydricum — und ganz dasselbe gilt in jeder Beziehung vom Natron — anstatt der früheren Action des Zinks die folgende vierfache chemische Thätigkeit eintritt: 1) Zersetzung des Kali hydricum in Kalium und Sauerstoff; 2) Substitution des Zinks durch das Kalium in der eigentlichen electromotorischen Function der Kette, also z. B. im Daniell in der Kupferzelle Bildung von Kaliumsulfat anstatt Zinksulfat bei der Ausscheidung von metallischem Kupfer; 3) Oxydation des Zinks durch den Sauerstoff des Kali hydricum; 4) Auflösung des entstandenen Zinkoxyds durch die Kalilauge.

Von den genannten vier chemischen Vorgängen wirkt der erste vermindernd auf die electromotorische Kraft der Kette, der zweite und dritte erhöhend auf diese Kraft; von dem vierten ist es wahrscheinlich, dass er, wenn auch in geringem Maasse, erhöhend auf die Kraft der Kette einwirkt, doch lassen sich hierfür schon positive Thatsachen finden.

Dass der soeben beschriebene vierfache chemische Vorgang in der That stattfindet und bei jeder Art von galvanischer Combination in gleicher Weise stattfinden muss, sobald man das Zink in Kalilauge setzt, ergibt sich zunächst, wenn man, nachdem die Kette einige Zeit geschlossen gewesen, in die Zinkzelle etwas Schwefelsäure thut; es wird dann Zinkoxyd in weissen Flocken daraus gefällt; ferner wird in der anderen Zelle, also beim Daniell, in der Kupferzelle kein Zinksulfat gebildet, sondern Kaliumsulfat, welches sich seiner Schwerlöslichkeit wegen bald in kleinen Krystallen an und in der Thonzelle festsetzt.

Man sieht, der Zusatz der Kalilauge verändert durch seinen vierfach complicirten chemischen Vorgang gänzlich den ursprünglichen Charakter der Kette, indem er in dem eigentlichen electromotorischen Process anstatt des Zinks das Kalium substituirt; das Zink dient dann nur, um vermöge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff die Zersetzung des Kalium hydricum zu prädisponiren.

Wenn nun die Natur der ursprünglichen galvanischen Kette wie bei der Léclanché- oder der Chromsäurekette ihrem chemischen Verhalten nach nicht ganz klar ist, so würde diese Unklarheit durch die Kalireaction noch erhöht werden; ich habe meine Versuche daher auf diejenigen zwei galvanischen Elemente beschränkt, welche die einfachsten sind, und über deren chemische Reactionen gar keine Zweifel mehr aufkommen können, — auf die Daniell'sche und auf die Zink-Brom-Platinkette; die letztere, welche ich vor drei Jahren in diesen Annalen beschrieben, ist die einfachst denkbare Combination, indem sich darin Zink und Brom direct verbinden, und keinerlei anderweitige chemische Reaction stattfindet. Ich gebe im Folgenden die Mittel einer grossen Anzahl gemachter Messungen.

		Widerstand in Ohm	Electrom. Kraft Dan. = 1	Dieselbe ber. nach Thomson
Zink in Kalilösung	Kupfer in $CuSO_4$	3,7	1,45	1,45
Zink in sehr verdünnter SO_3	Platin in Brom stark mit SO_3 versetzt	6,8	1,92	1,8
Zink in Kali	do. do.	4,0	2,5	2,3
Magnesium in Magnesiumsulfat	Platin in Brom	6,0	2,6	3,3
Magnesium do.	Kupfer in $CuSO_4$	4,4	1,5	2,5

Hierzu folgende Bemerkungen: die Stromstärke wurde gemessen an einer multiplicirenden Tangentenbussole, indem successive Widerstände von resp. 20 und 50 Ohm eingeschaltet worden; ausserdem aus den so erhaltenen Gleichungen der absolute innere Widerstand der Kette (inclusive der Zuleitungsdrähte und der Tangentenbussole) und die electromotorische Kraft berechnet und letztere auf Daniells reducirt.

Die mit Magnesiummetall gemachten Messungen sind sehr unzuverlässig; ich konnte kein chemisch reines Magnesium erhalten, war daher genöthigt, das gewöhnliche käufliche, zu Weisslicht verwandte Metall zu benutzen, welches bekanntlich stark mit Zink verunreinigt ist; übrigens übt das Magnesium eine dem Kaliummetall ähnlich grosse electromotorische Kraft aus; stellt man das Magnesium in Kalilauge, so habe ich keine Verstärkung der electromotorischen Kraft bemerken können.

Ich gehe nun über zu den Angaben der fünften Columne, welche die aus den Bildungswärmen nach der Thomsen'schen Tabelle der betreffenden chemischen Reactionen berechneten electromotorischen Kräfte angibt; diese stimmen im ganzen und mit Ausnahme der Magnesiumbeobachtungen so ziemlich mit meinen Messungen überein.

Wenn eine chemische Verbindung zweier Körper eintritt, so reden wir von einer Verwandtschaft zwischen beiden, die mehr oder weniger gross ist, verglichen mit anderen chemischen Verbindungen. Von dem etwas unklaren Begriffe der Grösse der chemischen Verwandtschaft zweier Körper oder dessen, was man bei ihrer Vereinigung die chemische Energie nennt, haben wir in der bei dieser Verbindung freiwerdenden Wärme ein sicheres Maass; diese Wärmemenge auf die Einheit der sich verbreitenden Massen bezogen, ist eine unter den gewöhnlichen Bedingungen feststehende Grösse, wonach wir die Grösse der chemischen Verwandtschaft abzuschätzen vermögen; für eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen gibt uns die Thomsen'sche Tabelle die Bildungswärme in grossen Calorien (1^0 C. Erwärmung für 1 kg Wasser) für n g der sich verbindenden Körper, wenn n ihr Atomgewicht.

Die Grösse der chemischen Energie, welche bei der Verbindung zweier Körper frei wird, kann aber auch unter Umständen durch die electromotorische Kraft des dabei entwickelten Stromes gemessen werden; der im Schliessungsdrahte, wenn dessen Widerstand hinreichend gross ist, gegen den inneren Widerstand des galvanischen Elementes entstehende Strom präsentirt einen Theil oder fast das ganze der Energie der in dem letzteren entwickelten chemischen

Action; durch die Versuche von Favre und Silbermann ist nachgewiesen, dass die Summe der im äusseren Schliessungsdrahte entwickelten Wärme und der gleichzeitig in der galvanischen Zelle auftretenden eine constante Grösse, nämlich gleich der gesammten, durch den chemischen Process allein entwickelten Wärme ist, wenn kein äusserer Schliessungsdraht vorhanden. Die im galvanischen Strome auftretende Energie ist ja nichts anderes als Wärme, welche anstatt im Inneren des Gefässes ausserhalb dessen im Schliessungsdrahte sich äussert.

Setzen wir als Einheit der electromotorischen Kraft nach galvanischer Messung die electromotorische Kraft des Daniells, nach thermochemischer Messung die Wärmemenge, welche in dem Daniell durch Auflösung von n g Zink frei wird, wenn n das Atomgewicht des Zinks ist, so sind beide Arten von Messungen absolut miteinander vergleichbar und können durcheinander controlirt werden.

Um daher die aus einer chemischen Verbindung oder aus einem Complexe solcher Verbindungen zu erhaltende electromotorische Kraft in Erfahrung zu bringen, ohne zu galvanischen Messungen zu schreiten, wäre es nur nöthig aus der Thomsen'schen Tabelle die betreffenden Wärmebildungen abzulesen oder zu combiniren.

Dies ist im allgemeinen richtig, in einzelnen Fällen doch nur unter gewissen Bedingungen, deren Ausserachtlassung zu ganz falschen Schlüssen führen kann, wie aus Folgendem erhellt.

Die Formel für die electromotorische Kraft des Daniells ist nach Thomsen:

$$ZnSO_4\,(248) - CuSO_4\,(198) = 50 = 1 \text{ Daniell};$$

für $ZnBr_2$ (91) = 1,82 Daniell; für $MgBr_2$ (165) = 3,3 Daniell; wollten wir oben analog aus der Angabe KBr (90) auf die electromotorische Kraft der Kalium-Bromkette schliessen, so würden wir ein um die Hälfte zu kleines Resultat erhalten; denn wir können in thermischer Beziehung nicht die Verbindungen $ZnBr_2$, $MgBr_2$ neben KBr stellen, welches letztere nur 1 Atom Brom enthält, sondern müssen die Verbindung K_2Br_2, also die doppelte Bildungswärme ansetzen; daraus

ergibt sich für die Kalium-Bromkette: K_2Br_2 (180) = 3,6 Daniell, was auch ungefähr mit den galvanometrischen Versuchen über die Ketten mit Kaliumamalgam stimmt. In ähnlicher Weise müssen in alle Verbindungen, wo Kali eintritt, die Bildungswärmen in den dazugehörigen Multiplen eingestellt werden. Wird also im Daniell das Zink in Kalilauge gestellt, so ergibt sich die Formel:

$$K_2SO_4\,(337) + 2\{ZnOH_2O\}(166) - 2\{KOH\}(232) - CuSO_4\,(198) = 73 = 1{,}46 \text{ Daniell},$$

weil hier alles auf K_2 zu beziehen; ebenso wird die Formel für die Zink-Kali-Bromkette:

$$K_2Br_2\,(180) + 2\{ZnOH_2O\}(166) - 2\{KOH\}(232) = 114 = 2{,}3 \text{ Daniell}.$$

Wir können ja zwei Verbindungen, in welche derselbe Stoff eintritt, in thermochemischer Beziehung nur dann in Vergleich stellen, wenn dieser Stoff in beide Verbindungen mit derselben Atomzahl eintritt, also wohl $MgBr_2$ und $ZnBr_2$, aber nicht mit KBr, sondern nur mit dem betreffenden Werthe für K_2Br_2.

Ich habe die Verbindungswärme von Zinkoxyd und Kali nirgends in Rechnung gebracht, eine Angabe, wahrscheinlich aus den Versuchen von Favre und Silbermann stammend, gibt die bei der Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge frei werdende Wärmemenge nahe an 2 Proc. derjenigen, welche sich durch Lösung des Zinks im Daniell entwickelt, also nach obiger Einheit = 1 Calorie; infolge dieser geringen Grösse und der Unbestimmtheit habe ich dieselbe ausser Berechnung gelassen.

So einfach in der Theorie der Zusammenhang der in der galvanischen Kette durch die verschiedenen darin vorgehenden chemischen Processe entstandenen Bildungswärme mit der electromotorischen Kraft der Kette erscheint, so erheben sich in der Praxis Bedenken und Schwierigkeiten, welche experimentell noch nicht gelöst sind. Obenan steht der Zweifel, ob denn überhaupt die verschiedenen chemischen Processe sämmtlich durch Vermittelung eines langen Schliessungsdrahtes ihre Bildungswärme in diesen Draht verlegen können, anstatt dieselbe in der Zelle selbst zu entwickeln.

Meiner Ansicht nach müssen alle chemischen Processe in der galvanischen Batterie — soweit sie überhaupt den galvanischen Strom verursachen oder Antheil an der Entstehung desselben nehmen, ihre Verbindungswärme auch in dem Schliessungsdrahte abgeben, und es lässt sich hierin kein Unterschied zwischen primären und secundären chemischen Vorgängen rechtfertigen; wohl aber ist es möglich, dass ausser den zur Entwickelung der electromotorischen Kraft durchaus nöthigen wesentlichen Vorgängen, wozu als in dem Zink-Kaliketten auch die so wenig Wärme entwickelnde Auflösung des Zinkoxyds in Kalilauge gehört, noch andere zufällige ganz unwesentliche chemische Verbindungen stattfinden, die ihre Bildungswärme nur innerhalb der Zelle selbst abgeben; dergleichen findet z. B. in der Grove'schen und Bunsen'schen Kette statt, wenn das Zink wegen unzureichender Amalgamation oder wegen zu starker Säure direct von der letzteren aufgelöst wird; diese Auflösung, wobei allerdings bedeutende Wärme im Innern der Batterie sich entwickelt, hat nicht das Geringste mit dem eigentlich galvanischen Vorgang zu thun, kann sich als Wärmebildung daher auch nur im Innern der Zelle darstellen, nicht aber im Schliessungsdrahte als galvanischer Strom.

Die Frage, ob die Elemente mit Kalilauge in der Praxis von irgend einem Werthe sind, kann ich dahin beantworten, dass sie wegen ihrer grossen electromotorischen Kraft recht gut brauchbar sind, und dass diese Kraft selbst lange Zeit constant erhalten werden kann. Die Hauptbedingung dabei ist, dass die Flüssigkeiten, in welchen einerseits das Zink, andererseits Kupfer oder Platin stehen, nie ineinander diffundiren können oder sich wenigstens einige Wochen lang getrennt erhalten; um dies zu erreichen, wende ich doppelte Thonzellen an und fülle in den Zwischenraum zwischen beiden eine Lösung von Kali-, Natron- oder Magnesiasulfat, versetzt mit etwas Schwefelsäure, um die Leitungsfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Der Widerstand der doppelten Thonzelle ist nicht so gross, als man wohl erwartet, und ich habe solche Elemente, sowohl mit Kupfervitriol als mit Brom wochenlang mit einem Schliessungsdraht von 20—30

Ohm Widerstand sowohl continuirlich geschlossen, als auch abwechselnd geöffnet und geschlossen, ohne eine Abnahme der elektromotorischen Kraft zu bemerken; es darf jedoch die Kalilauge nicht zu verdünnt genommen werden, sonst bedeckt sich das Zink bald mit Zinkoxyd, und der Strom hört auf.

Bei der Daniell'schen Kette ist es gerathen, anstatt der Kalilauge Natronlauge anzuwenden, weil das entstehende schwefelsaure Natron weit leichter löslich ist, als das Kalisulfat, und letzteres Krystalle in und an der Thonzelle abzusetzen pflegt und so die Leitungsfähigkeit beeinträchtigt.

Ich habe beide Ketten, die Kalikupfervitriol- wie die Kalibromkette, recht brauchbar gefunden, wenn man einen lang andauernden constanten Strom bei grossem äusseren Leitungswiderstand verlangt. In dieser Beziehung sind sie jedoch nicht zu vergleichen mit der früher von mir beschriebenen Zink-Brom-Platinkette. Diese behält, durch einen grossen Leitungswiderstand geschlossen, Monate lang ihre grosse Kraft unverändert, bis entweder alles Zink oder alles Brom verzehrt ist; auch kann sie ohne alle Benutzung von Thonzellen zusammengestellt werden; unerlässliche Bedingung ist jedoch, dass man nach Einfüllung des Broms auf das Ganze eine mehrere Millimeter starke Schicht Petroleum giesst; so kann sie, ohne Dunst oder Geruch zu verursachen, bis zu Ende im Zimmer aufgestellt bleiben.

Weesenstein bei Dresden, September 1887.

X. *Zur Theorie meiner Versuche über Contactelectricität; von Franz Exner.*

Ich habe unlängst einige Versuche beschrieben[1]), aus denen ich die Unhaltbarkeit der Contacttheorie folgerte; das Princip derselben war folgendes: man verbindet einen isolirten Conductor dauernd mit dem Electrometer, entfernt

1) F. Exner, Wien. Ber. **95.** p. 595. 1887 u. Wied. Ann. **32.** p. 53. 1887.

sodann die Erdleitung, sodass das ganze System isolirt ist und das Electrometer in Ruhe bleibt. Aendert man nun die Capacität des Conductors, so muss nach der Contacttheorie eine Electricitätsbewegung eintreten, derzufolge das Electrometer je nach der Natur der verwendeten Conductoren verschiedene Ausschläge anzeigen soll.

Gegen die Richtigkeit der aus den betreffenden Versuchen gezogenen Schlüsse sind von Hrn. Hallwachs[1]) Einwände erhoben worden, die sich jedoch auf ein sehr leicht zu beseitigendes Missverständniss zurückführen lassen, das wohl zum Theil durch eine zu knappe Darstellung der Versuche und ihrer Theorie meinerseits hervorgerufen wurde. Da es sich dabei hauptsächlich um die abgeleitete Hülle handelt, in deren Innerem sich die Versuchskörper befanden, so will ich das Folgende nachtragen: die Hülle bestand aus einem cubischen Eisengitter von ca. 1 m Seitenlänge, das durch Jahre hindurch der Oxydation durch die Luft ausgesetzt war. Die Oberflächen derartig oxydirter Metalle zeigen bekanntlich ein von Null nur wenig verschiedenes Potential; es wurde dasselbe mittelst eines Thomson'schen Collectors gemessen und constatirt, dass die Potentialdifferenz zwischen Gitter und Zimmerwand kleiner als 0,05 Daniell war. Wenn ich bei Mittheilung meiner Versuche auf diese Grösse weiter kein Gewicht gelegt habe, so geschah dies deshalb, weil das Potential der Hülle, wie aus dem Folgenden hervorgeht, für die Versuche gleichgültig ist.

Für die oben erwähnte zu erwartende Potentialänderung des Electrometers habe ich die Formel abgeleitet:

$$dV_1 = V_2 C_2 \frac{1-n}{n C_2 + C_1},$$

dabei bedeutet V_1 das Potential des Messquadranten, C_1 dessen Capacität, V_2, C_2 dieselben Grössen für den Versuchskörper und n die Verhältnisszahl, nach welcher die Capacität des letzteren während des Versuches geändert wird. C_2 wurde dabei selbstverständlich innerhalb der Hülle gemessen und nicht, wie Hallwachs annimmt, ausserhalb derselben; wenn

1) Hallwachs, Wied. Ann. 32. p. 64. 1887.

ich angegeben habe, dass für die Doppelplatten des Versuchskörpers sich die Capacität beim Oeffnen desselben nahezu verdoppelt, so gilt das natürlich innerhalb einer Hülle von grossen Dimensionen geradeso wie im Zimmer.

Obige Formel für die zu erwartende Potentialänderung dV_1 des Electrometers hält Hr. Hallwachs in zwei Punkten für unrichtig: 1) Es ist in derselben die Capacität des Messquadranten C_1 als constant vorausgesetzt, während sich dieselbe doch durch die Bewegung der Nadel ändert; nun betrug diese Aenderung aber selbst für die grössten zu erwartenden Ausschläge noch nicht 1 Proc., ich habe dieselbe also mit vollem Rechte vernachlässigt und konnte dies um so eher thun, als der Fehler nicht nur unmerklich klein, sondern absolut Null war, indem bei den Versuchen gar keine Ausschläge auftraten. 2) Da es sich um die Ladungen handelt, welche der Versuchskörper in der Hülle aufnimmt, so meint Hr. Hallwachs, ich hätte an Stelle des Potentiales V_2 die Potentialdifferenz zwischen Versuchskörper und Hülle setzen sollen; das ist selbstverständlich richtig, aber eben weil es sich hier um die Ladungen handelt, habe ich geglaubt, mich, ohne einem Missverständniss zu begegnen, der kürzeren Ausdrucksweise bedienen zu können, sowie man ja von einem im Zimmer aufgestellten Conductor im gleichen Falle auch kurz von seinem Potentiale und nicht von seiner Potentialdifferenz mit den Wänden spricht. Dass ich nicht etwa den fundamentalen Satz, dass ein Conductor in einer Hülle von gleichem Potential keine Ladung besitzt, ausser Acht gelassen habe, hätte Hr. Hallwachs aus mehreren später zu citirenden Sätzen meiner Abhandlung entnehmen können, ganz abgesehen davon, dass gerade auf der Anwendung dieses Satzes meine früheren, von Hrn. Hallwachs ausführlich besprochenen Versuche, beruhen. Ich muss mich daher ganz entschieden dagegen verwahren, als wenn hier „bei der Theorie dieser Versuche ein Irrthum unterlaufen wäre“, und will im Folgenden kurz zeigen, dass das Potential der Hülle in der That ganz ohne Einfluss auf die Schlüsse ist, die sich aus den Resultaten der Versuche ziehen lassen.

Um vollständig zu sein, will ich die Potentialdifferenz V_2 zwischen Versuchskörper und Hülle in der Form:

$$V_2 = V - \varphi$$

schreiben, wo φ das Potential der Hülle, das nicht bekannt zu sein braucht, bedeutet. Man hat dann:

$$d V_1 = (V - \varphi)\, C_2 \frac{1-n}{n C_2 + C_1} \cdot$$

Operirt man mit Versuchskörpern aus verschiedenen Metallen (ich habe C, Cu, Sn, Zn verwendet), so bleibt, wenn dieselben gleiche Form haben, der Factor von $(V - \varphi)$ constant, und man erhält, wenn man letzteren mit p bezeichnet, für eine zweite Substanz:

$$d V_1' = p \,.\, (V' - \varphi)$$

und weiter:

$$d V_1 - d V_1' = p\,(V - V') = p \,.\, V/V'.$$

Es sind also die Differenzen der Ausschläge den Potentialdifferenzen der untersuchten Substanzen proportional. Aus der bekannten Empfindlichkeit des Electrometers, aus der gleichfalls bekannten Constante p, sowie aus der von der Contacttheorie vorausgesetzten Potentialdifferenz $V - V'$ lässt sich somit, wie ich es in meiner Abhandlung auch gethan habe, der zu erwartende Effect auf das Electrometer berechnen. Wie man sieht, spielt dabei die Natur der Hülle gar keine Rolle, und ich halte mich nach wie vor für berechtigt, aus dem vollständigen Ausbleiben der erwarteten Electrometerausschläge — deren Differenzen 10—15 Scalentheile betragen sollten — auf den Werth Null der Grösse $V - V'$ zu schliessen.

Es scheint Hrn. Hallwachs entgangen zu sein, dass der Sinn meiner Methode eben darin liegt, durch Differenzbeobachtung mit verschiedenen Metallen den Einfluss der Hülle zu eliminiren; es geht dies aus mehreren Stellen meiner Abhandlung deutlich hervor. So sagte ich bei Besprechung meiner Methode z. B. „Werden die Grössen V_2 auf diese Weise für verschiedene Metalle bestimmt, so erhält man dadurch ihre wahren Potentialdifferenzen, und zwar ganz unabhängig von der Natur der Erdleitung; . .“ und an anderer Stelle, wo ich die Grösse der zu erwartenden Aus-

schläge berechnet habe: „So gross hätten also die Differenzen in den Ausschlägen bei verschiedenen Plattenpaaren sein müssen, wenn deren Potentialdifferenzen wirklich, wie es die Contacttheorie annimmt, von der Grössenordnung eines Daniells wären.“

Sowie bei den Versuchen nach vorstehender Methode die Natur der Hülle vollkommen gleichgiltig ist, so war dies auch bei meinen früheren Versuchen der Fall, da dieselben auch auf Differenzbeobachtung mit Kupfer und Stanniol basirten; ich habe den Zweck der Verwendung zweier Substanzen damals auch ausdrücklich erwähnt. Hr. Hallwachs, der auch diese Versuche bespricht, glaubt nichtsdestoweniger, dass sich aus denselben kein bestimmter Schluss ziehen lasse, weil das Potential der Zimmerwände unbestimmt sei; in der That ist diese Grösse aber gleichgiltig, und die Folgerung aus den Versuchsergebnissen eine ganz unzweideutige.

Ich komme nun noch auf eine Folgerung des Hrn. Hallwachs zurück. Wenn der Versuchskörper dasselbe Potential hat wie die Hülle, dann kann natürlich auch nach der Contacttheorie kein Ausschlag durch Capacitätsänderung des Körpers entstehen; hat letzterer aber ein anderes Potential als die Hülle, dann sollte auch nach Hrn. Hallwachs ein solcher auftreten. Thatsächlich konnte bei meiner Versuchsanordnung keine Spur eines solchen Ausschlages gefunden werden. Obwohl ich nun durch Einschaltung einer wirklichen electromotorischen Kraft (isolirtes Daniell) zwischen Versuchskörper und Electrometer und den dabei mit grosser Präcision auftretenden Ausschlag von erwarteter Grösse gezeigt zu haben glaube, dass keine Fehler in der Anordnung des Versuches vorhanden waren, glaubt Hr. Hallwachs doch, das Ausbleiben des Effectes fremden Einflüssen zuschreiben zu müssen, da er von der Nothwendigkeit desselben a priori überzeugt ist. Er sagt nämlich: „Setzt man die Versuchskörper in Hüllen, so kann immer nur eine Bestätigung des Erfahrungssatzes gewonnen werden, dass eine Ladung auftritt, falls der Körper selbst und die aus anderem Metalle bestehende Hülle zur Erde abgeleitet sind etc.“

Dieser Satz gilt unzweifelhaft, solange man die Versuchs-

körper und die Hüllen, wie es die Contacttheorie thut, einfach als Conductoren verschiedenen Potentials ansieht; ob er jedoch für die complicirteren Systeme gilt, für welche die chemische Theorie die Versuchskörper hält, und ob in diesem Falle etwa vorhandene Ladungen durch Deformation der Körper auch sichtbar werden müssten, das ist eine andere Frage, die, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht untersucht wurde.

Ich habe in meiner Abhandlung auch die Frage gar nicht berührt, ob und wie die chemische Theorie das Ausbleiben der fraglichen Ladungen zu erklären vermag; ich habe nur die Thatsache constatirt, dass es mir nicht gelungen ist, Ladungen, die nach der Contacttheorie unzweifelhaft in bestimmter Grösse hätten auftreten müssen, nachzuweisen, obwohl die Empfindlichkeit der Methode eine weitaus genügende war. Existiren diese Ladungen wirklich nicht, dann folgt daraus unmittelbar — und das gibt auch Hr. Hallwachs zu — die Unhaltbarkeit der Contacttheorie. Ich begreife darum auch nicht, weshalb Hr. Hallwachs meiner Versuchsanordnung die Möglichkeit abspricht, „überhaupt zur Entscheidung der Frage etwas beizutragen."

Aus dem Vorstehenden geht wohl zur Genüge hervor, dass ich den Inhalt meiner Eingangs erwähnten Abhandlung in allem und jedem Punkte vollständig aufrecht erhalte; wenn, wie es aus meinen Versuchen folgt, die fraglichen Ladungen wirklich nicht existiren, so ist damit die Unhaltbarkeit der Contacttheorie erwiesen. Selbstverständlich liegt immer noch die Möglichkeit vor, dass bei meinen Versuchen irgend welche mir unbekannte Fehlerquellen im Spiele waren, und dass diese Ladungen wirklich existiren, ohne dass es mir gelungen wäre, sie nachzuweisen; mit Rücksicht auf diese Möglichkeit kann ich nur nochmals den schon in meiner früheren Arbeit ausgesprochenen Wunsch äussern, dass derartige Versuche auch von anderen mit möglichster Sorgfalt ausgeführt werden.

Wien, 4. September 1887.

XI. *Notiz zu dem Aufsatz des Hrn. Clausius: „Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Lorberg in Bezug auf dynamoelectrische Maschinen"*[1]; *von H. Lorberg.*

In einem Aufsatz „Ueber die Berechnung der in der Masse des Ringes einer Dynamomaschine inducirten Ströme"[2] habe ich diese Ströme, welche, wenn der Ring mit den Windungen fest verbunden ist, theils durch die an den zwei Indifferenzstellen in den Ringwindungen stattfindenden Stromwechsel, theils durch die festen Electromagnete inducirt werden, berechnet. Bezeichnet man mit (x, y, z) oder in Polarcoordinaten mit (ϱ, ϑ, z) die Coordinaten eines Punktes des Ringes, mit (x', y', z') die eines Punktes einer Ringwindung, mit $\mp i/2$ die Stromstärke in der ersten, resp. zweiten Windungshälfte, mit n die Anzahl der Windungen (unter Voraussetzung einer einzigen Windungslage), mit h die Tourenzahl; setzt ferner für eine einzelne Ringwindung:

$$\text{(a)} \qquad F_x = \int \frac{1}{r}\frac{dx'}{ds'}\,ds' \text{ etc.,}$$

und bezeichnet mit F_x^0 und F_x^π die Werthe von F_x für die Windung $\vartheta = 0$, resp. $\vartheta = \pi$, so ist übereinstimmend nach sämmtlichen bisher aufgestellten Inductionsgesetzen der Mittelwerth der Componenten der durch die Ringwindungen inducirten electromotorischen Kraft:

$$\text{(1)} \quad E_x'' = -\,nhi(F_x^0 + F_x^\pi), \quad E_y'' = 0, \quad E_z'' = -\,nhi(F_z^0 + F_z^\pi).$$

Wenn dagegen der Ring allein sich drehte, während die Ringwindungen ruhten und keine Stromwechsel hätten, so würden, wenn V_1 das magnetische Potential der gesammten, vom Strom ∓ 1 durchflossenen Ringwindungen bezeichnet, diese electromotorischen Kräfte sein:

$$\text{(2)} \quad \begin{cases} E_x = \pi h i \varrho \dfrac{dV_1}{dz}\cos\vartheta, \qquad E_y = \pi h i \varrho \dfrac{dV_1}{dz}\sin\vartheta, \\ E_z = -\,\pi h i \varrho \dfrac{dV_1}{d\varrho}. \end{cases}$$

1) Clausius, Wied. Ann. **31.** p. 302. 1887.

2) Lorberg, Wied. Ann. **30.** p. 389. 1887.

Bei Aufstellung der letzteren Formeln hatte ich das Weber'sche Inductionsgesetz zu Grunde gelegt, indem ich annahm, dass auch Hr. Clausius von diesem ausgegangen sei, da er ausdrücklich den Satz benutzt, dass bei fester Verbindung des Leiters mit dem Inducenten (des Ringes mit den Windungen) keine electromotorische Kraft entsteht, was nach anderen Inductionsgesetzen (z. B. dem von Hrn. Clausius selbst sowie dem von Maxwell aufgestellten) für die hier vorkommenden ungeschlossenen Ströme nicht oder nur unter besonderen Nebenannahmen stattfindet. Da nun die Ausdrücke (1) und (2) wesentlich voneinander verschieden sind, indem nach (1) die auf der Ringaxe senkrechte Componente der electromotorischen Kraft parallel der Indifferenzlinie, nach (2) dagegen radial gerichtet ist, so hatte ich geschlossen, dass der von Hrn. Clausius[1]) ohne Beweis aufgestellte Satz, wonach $E'' = E$ sein soll, nicht richtig sei. In der in der Ueberschrift erwähnten Erwiderung auf meinen Aufsatz rechtfertigt nun Hr. Clausius diesen Satz, den ich kurz als Satz I bezeichnen will, durch eine Schlussweise, welche in etwas abgeänderter Fassung folgendermassen lautet: „Wenn die Windungen allein sich drehen, so entsteht ein Mittelwerth der electromotorischen Kraft $= E_x' + E_x''$, wo E_x' von der Drehung, E_x'' von den Stromwechseln herrührt; der Mittelwerth der hierbei von einer einzelnen Windung inducirten electromotorischen Kraft muss aber für einen ganzen Umlauf derselben $= 0$ sein", (ich will diesen Satz als Satz II bezeichnen) „folglich ist auch $E_x' + E_x'' = 0$, oder, da $E_x' = -E_x$ ist, $-E_x + E_x'' = 0$". Diese Schlussfolgerung ist nun in der That unwiderleglich, wenn man die bei Drehung einer Windung erzeugte electromotorische Kraft als einen zeitlichen Differentialquotienten annimmt, ebenso wie die durch Intensitätsänderung erzeugte, und wenn man $E_x' = -E_x$ voraussetzt; die Nichtübereinstimmung der Ausdrücke (1) und (2) kann daher nur von diesen zwei Annahmen herrühren, und in der That ist Hr. Clausius, wie ich aus seiner Erwiderung sehe, von einem anderen Inductionsgesetz ausgegangen, als ich.

1) Clausius, Wied. Ann. **20.** p. 379. 1883.

Ich hatte, wie schon oben bemerkt, aus dem angeführten Grunde bei Aufstellung der Gleichungen (2) das Weber'sche Inductionsgesetz angewandt. Der Kürze halber will ich als „äquivalente“ Bewegungen des Inducenten und des inducirten Leiters zwei derartige Bewegungen beider bezeichnen, dass, wenn man die eine Bewegung in entgegengesetztem Sinne nimmt, beide sich als ein einziges, unveränderlich verbundenes System bewegen; δ/dt und δ'/dt mögen zeitliche Differentialquotienten bezeichnen, welche sich auf äquivalente Bewegungen des Leiters und des Inducenten beziehen, E_x und E_x' die dadurch erzeugten electromotorischen Kräfte. Die Geschwindigkeitscomponenten in zwei Punkten (x, y, z) und (x', y', z') beider Systeme bei zwei solchen Bewegungen sind, wenn (ξ, η, ζ) die Componenten der Translationsgeschwindigkeit, (α, β, γ) die (im Folgenden als constant betrachteten) Drehungscomponenten um die Coordinatenaxen bezeichnen:

$$\text{(b)} \quad \begin{cases} \dfrac{\delta x}{dt} = \xi + \beta z - \gamma y, \quad \dfrac{\delta y}{dt} = \eta + \gamma x - \alpha z, \quad \dfrac{\delta z}{dt} = \zeta + \alpha y - \beta x, \\ \dfrac{\delta x'}{dt} = -\xi - (\beta z' - \gamma y') \text{ etc.} \end{cases}$$

und wenn r die Entfernung der zwei Punkte bezeichnet, so ist $\delta r/dt = \delta' r/dt$. Nach dem Weber'schen Grundgesetz ist die durch einen Strom i' in einem Punkt (x, y, z) bei einer beliebigen Bewegung beider inducirte electromotorische Kraft:

$$\text{(c)} \qquad K_x = \int i'\, ds' \frac{dr}{dx}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{dr}{dt}\frac{dr}{ds'} + \frac{2}{r}\frac{d}{dt}\left(\frac{dr}{ds'}\right)\right].$$

Daraus ergibt sich für einen geschlossenen Inducenten, wenn man:

$$\text{(3)} \qquad \psi = F_x \frac{\delta x}{dt} + F_y \frac{\delta y}{dt} + F_z \frac{\delta z}{dt} \text{ setzt:}$$

$$\text{(4)} \quad \begin{cases} E_x = \displaystyle\int i'\, ds' \left[\frac{\delta}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dr}{dx}\frac{dr}{ds'}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{r}\frac{dr}{ds'}\frac{\delta r}{dt}\right) \right. \\ \qquad \left. + \dfrac{1}{r}\dfrac{dr}{ds'}\left(\dfrac{d}{dx}\dfrac{\delta r}{dt} - \dfrac{\delta}{dt}\dfrac{dr}{dx}\right)\right] \\ \quad = -i'\dfrac{\delta F_x}{dt} + i'(\beta F_z - \gamma F_y) + i'\dfrac{d\psi}{dx} = b\dfrac{\delta z}{dt} - c\dfrac{\delta y}{dt}, \end{cases}$$

$$\text{wo } a = i'\left(\frac{dF_y}{dz} - \frac{dF_z}{dy}\right), \qquad b = i'\left(\frac{dF_z}{dx} - \frac{dF_x}{dz}\right)$$

$$c = i'\left(\frac{dF_x}{dy} - \frac{dF_y}{dx}\right)$$

die Componenten der Magnetkraft des Inducenten bezeichnen. Ferner folgt aus (c):

$$(4_a)\ E_x' = \int i'\,ds'\left[\frac{\delta'}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dr}{dx}\frac{dr}{ds'}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{r}\frac{dr}{ds'}\frac{\delta' r}{dt}\right)\right] = -i'\frac{\delta' F_x}{dt} + i'\frac{d\psi}{dx},$$

wo nach Gl. (3) ψ sich auf eine gedachte äquivalente Bewegung des Leiters bezieht; da:

$$\frac{\delta' F_x}{dt} = \frac{\delta F_x}{dt} - (\beta F_z - \gamma F_y)$$

ist, so folgt $E_x' = E_x$. Indem man für den vorliegenden Fall $i' = i/2$ setzt, erhält man aus Gl. (4) den Ausdruck (2) für E_x, worin V_1 das magnetische Potential einer Ringwindung bezeichnet. Da nach Gl. (4_a) E_x' kein zeitlicher Differentialquotient ist, so gilt nach Weber der Clausius'sche Satz II nicht, d. h. wenn man den Integralwerth der bei einem Umlauf einer Windung durch die zwei Stromwechsel inducirten electromotorischen Kraft $-i(F_x^0 + F_x^n) = E_x''$ setzt, so ist der Mittelwerth der electromotorischen Kraft einer Windung für einen Umlauf derselben:

$$M = h\left(\int_0^{\frac{1}{h}} E_x' dt + E_x''\right) \text{ nicht } = 0,$$

mithin gilt auch der Clausius'sche Satz I nicht, d. h. die Werthe (1) und (2) sind voneinander verschieden. (Der Werth von M lässt sich bei der in meinem früheren Aufsatze gemachten Annahme, dass jede Windung ein Rechteck ist, leicht in geschlossener Form darstellen: dass es von 0 verschieden ist, ergibt sich am sichersten durch Entwickelung nach Cylinderfunctionen).

Hr. Clausius dagegen legt, wie aus seiner oben angeführten Schlussfolgerung ersichtlich ist, auch für die nicht geschlossenen Ströme, wie sie im Ringe der Dynamomaschine inducirt werden, das Neumann'sche Potentialgesetz oder das damit identische Maxwell'sche Inductions-

gesetz zu Grunde. Maxwell[1]) setzt die ganze, durch Bewegung des inducirten Punktes und des Inducenten erzeugte electromotorische Kraft:

$$K_x = b\frac{\delta z}{dt} - c\frac{\delta y}{dt} - i'\frac{\delta' F_x}{dt} - \frac{d\Psi}{dx},$$

und bezeichnet (§ 599) $-i'\delta' F_x/dt$ als den „durch Variation des Magnetfeldes hervorgebrachten Theil"; nach ihm ist also:

$$E_x = b\frac{\delta z}{dt} - c\frac{\delta y}{dt} - \frac{d\Psi}{dx}, \tag{5}$$

$$E_x' = -i'\frac{\delta' F_x}{dt}. \tag{5a}$$

Die Function Ψ führt er in den Werth der electromotorischen Kraft, welche er ursprünglich nur für einen geschlossenen inducirten Leiter entwickelt, erst nachträglich ein und bemerkt: „dieselbe bleibt unbestimmt, so lange es sich lediglich um geschlossene Stromkreise handelt; nach einer noch aufzustellenden Definition ist dieselbe das electrische (d. h. electrostatische) Potential im Punkt (x, y, z)." Auch setzt er in den Formeln (B_1), § 599, welche denjenigen Theil der electromotorischen Kraft angeben, welcher „durch die Bewegung bestimmt wird, die das Partikel gerade durch das electromagnetische Feld vollführt", $\Psi = 0$. Hiernach wäre im vorliegenden Falle $\Psi = 0$ zu setzen; dadurch würde der Ausdruck (5) mit dem Weber'schen Ausdruck (4) identisch werden, und der Clausius'sche Satz I würde auch nach diesem Gesetz ungültig sein. In der That würde jetzt zwar nach Gl. (5_a) E_x' ein zeitlicher Differentialquotient sein, also der Clausius'sche Satz II gelten; hingegen würde, wie die Vergleichung mit (4) und (4_a) ergibt, für zwei äquivalente Bewegungen nicht $E_x = E_x'$ sein, mithin die obige Schlussfolgerung von Clausius wieder hinfällig werden. Indessen ist, wie ich jetzt sehe, die obige Annahme von Maxwell, dass Ψ das electrostatische Potential sei, irrig; wenn, wie das auch Maxwell anzunehmen scheint, bei fester Verbindung des Inducenten und des Leiters keine electromotorische Kraft durch Bewegung entstehen, also für zwei äquivalente Be-

1) Maxwell, Electric. and Magnet. 2. Aufl. § 598.

wegungen beider $E_x = E_x'$ sein soll, so muss, wie die Gl. (4) und (4_a) zeigen, $\Psi = i'\psi$ gesetzt werden. Unter diesen Annahmen gilt dann die Clausius'sche Schlussfolgerung; und in Uebereinstimmung damit erhält man dann aus Gl. (5) an Stelle der Ausdrücke (2) andere Werthe, welche, wie man auch direct findet, mit den Ausdrücken (1) identisch sind.

Durch das Vorstehende bleiben natürlich die sämmtlichen in § 2 meines früheren Aufsatzes aufgestellten Formeln unberührt; ebenso bleibt der l. c. p. 398 abgeleitete Satz, dass die von den festen Electromagneten im Inneren des Ringes inducirten Ströme keine electromotorische Kraft in den Ringwindungen hervorrufen, bestehen, auch wenn man statt des Weber'schen das in der erwähnten Weise modificirte Maxwell'sche Inductionsgesetz zu Grunde legt, obwohl dann nach Gl. (5) an Stelle der Ausdrücke (9) meines früheren Aufsatzes andere Werthe treten. Was ich jenem Aufsatze als Berichtigung hinzuzufügen habe, ist mithin nur das, dass die aus dem Clausius'schen Satz I sich ergebenden Resultate mit den meinigen übereinstimmen, falls man bei letzterem Satze nicht das Weber'sche, sondern das Maxwell'sche Inductionsgesetz zu Grunde legt und die in demselben vorkommende unbestimmte Function Ψ so bestimmt, dass die bei fester Verbindung des Inducenten und des inducirten Leiters durch eine gemeinschaftliche Bewegung beider inducirte electromotorische Kraft $= 0$ ist.

Strassburg i. E., Juli 1887.

XII. *Zur Erklärung der elliptischen Polarisation bei Reflexion an durchsichtigen Medien; von W. Voigt.*

Hr. Wernicke hat an seine interessanten Beobachtungen über die elliptische Polarisation theoretische Folgerungen geknüpft[1]), denen gegenüber ich einige Bedenken

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887.

erhoben habe.[1]) Hr. Wernicke beantwortet nunmehr[2]) diese Bedenken, aber ich kann mich mit seiner Replik in keiner Hinsicht einverstanden erklären und bin speciell der Meinung, dass dieselbe meinen Einwänden nicht gerecht wird und auch mit dem Inhalt von Hrn. Wernicke's erster Publication nicht allenthalben übereinstimmt. Da indess ein aufmerksamer Leser der unten citirten drei Abhandlungen die Angelegenheit leicht beurtheilen wird, so gehe ich auf eine Kritik des Wernicke'schen Aufsatzes nach dieser Seite nicht ein und beschränke mich darauf, dasjenige auf die Sache bezügliche beizubringen, was nach diesem Aufsatz zur Ergänzung meiner früheren Bedenken nöthig scheint.

Zur Erklärung der elliptischen Polarisation bei der Reflexion an durchsichtigen Medien ziehe ich die Wirkung einer „Oberflächenschicht" herbei, die zum Theil von der molecularen Oberflächenspannung („natürliche Oberflächenschicht") zum Theil von Polirmitteln herrührt („künstliche Oberflächenschicht"). Hr. Wernicke bestreitet die Existenz ersterer und meint, die letztere vollständig beseitigen zu können; er schliesst aus dem Fortbestehen der elliptischen Polarisation, dass dieselbe durch eine Oberflächenschicht nicht zu erklären sei. Dem gegenüber mache ich geltend, dass Hrn. Wernicke's Beobachtungen sich vollständig erklären lassen, wenn man jene natürliche Oberflächenschicht, die durch das Verhalten der Flüssigkeiten so wahrscheinlich gemacht wird, concedirt.

Sachlich macht Hr. Wernicke hiergegen zwei Einwände.

1. Ich habe gezeigt, dass bei abnehmender Dicke der Oberflächenschicht die Abweichung des Haupteinfallswinkels vom Polarisationswinkel (nach Brewster's Definition) zweiter Ordnung wird, wenn das Verhältniss der Ellipsenaxen (die Elliptícität) eine Grösse erster Ordnung ist.

Hr. Wernicke knüpft hieran die Bemerkung, dass sonach meine Formeln für letzteres eine unmerkliche Grösse fordern, wenn die erstere einige Minuten beträgt.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 326. 1887.
2) W. Wernicke, l. c. p. 1028.

Aber eine Grösse „erster Ordnung" ist nicht nothwendig unmerklich, wenn es die „zweite Ordnung" ist. Bei Hrn. Wernicke beträgt die Ellipticität, d. h. die Grösse erster Ordnung ca. $^1/_{60}$, der hierdurch gegebene Werth einer Grösse zweiter Ordnung ist ca. $^1/_{3600}$, also ganz sicher bei Hrn. Wernicke's Beobachtungen nicht wahrnehmbar.

2. Hr. Wernicke betont wiederholt, dass, wenn die Oberflächenschicht allein die Ursache der elliptischen Polarisation wäre, bei theilweiser Beseitigung derselben die Ellipticität nothwendig abnehmen müsste, und sucht dies durch meine eigenen Formeln zu beweisen, indem er die Annahme macht, dass die Oberflächenschicht homogen sei. Eben gegen diese, von mir ausdrücklich abgelehnte Hypothese sprechen Hrn. Wernicke's Beobachtungen, aber keineswegs gegen die von mir vertretenen Anschauungen.

Im vorliegenden Falle sind die Verhältnisse so einfach, dass man sogar das umgekehrte Resultat: die Vergrösserung der Ellipticität bei Beseitigung des Polirmittels mit Nothwendigkeit aus ihnen erhält.

Eine Oberflächenschicht gibt positive Ellipticität, wenn sie hinsichtlich ihrer optischen Dichte zwischen denjenigen der benachbarten Medien liegt, im anderen Falle negative; liegen zwei solche Schichten übereinander, so wirken sie einander entgegen. Dieser Fall liegt hier vor; gereinigtes Glas ist nach Hrn. Wernicke positiv, es hat also nach unserer Vorstellung eine Oberflächenschicht der ersten Art; da nun Hr. Wernicke selbst angibt, dass sein Polirmittel optisch dichter als Glas ist, so bildet dasselbe eine Schicht der zweiten Art, und es musste bei seinen Beobachtungen die künstliche Oberflächenschicht die Ellipticität verkleinern, ihre Beseitigung sie vergrössern. Hrn. Wernicke's Einwand dürfte also hinfällig sein.

Göttingen, August 1887.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1887. ANNALEN № 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXII.

I. *Ueber anormale Erscheinungen bei dielectrischen Flüssigkeiten, besonders bei Rapsöl;*

von G. Quincke.

§ 1. Die Dielectricitätsconstante isolirender Flüssigkeiten kann nach drei verschiedenen Methoden bestimmt werden:

1. durch Vergleichung der Capacität eines Condensators, dessen Belegungen in der betreffenden Flüssigkeit oder in Luft sich befinden;

2. mit der electrischen Wage durch Vergleichung der Anziehung zweier Condensatorplatten in der betreffenden Flüssigkeit und in Luft;

3. mit hydrostatischem Druck durch die Druckzunahme einer Luftblase, welche die beiden horizontalen Condensatorplatten im Inneren der isolirenden Flüssigkeit berührt, sobald dieselben bis zu einer bekannten Potentialdifferenz geladen werden.

Ich habe in meinen „Electrischen Untersuchungen" § 50 bis 53 und § 80 [1]) verschiedene isolirende Flüssigkeiten mit diesen drei Methoden untersucht und dabei verschiedene Resultate für dieselbe Flüssigkeit erhalten.

Die zweite und dritte Methode gaben, abgesehen von Rapsöl, nahezu dieselben Werthe der Dielectricitätsconstante, die erste Methode dagegen etwas kleinere.

Bei der letzteren Methode wurde die untere Condensatorplatte zur Erde abgeleitet, die obere Condensatorplatte geladen, das electrische Potential mit einem Thomson'schen Schraubenelectrometer gemessen und nun durch Umlegen eines Schlüssels die Ladung des Condensators durch eine

1) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 705. 1883; **28.** p. 529. 1886.

Wassersäule und einen empfindlichen Spiegelmultiplicator zur Erde entladen. Darauf wurde der Condensator in die dielectrische Flüssigkeit gebracht, bis zum gleichen Potential geladen und durch Umlegen des Schlüssels wieder durch den Multiplicator entladen. Die Ausschläge der Multiplicatornadel s_1 und s_{11} sind dann proportional der Electricitätsmenge, welche durch den Multiplicatordraht geflossen ist.

Die Ladungen des Condensators in der Flüssigkeit und in Luft verhalten sich wie die Dielectricitätsconstante zu 1, und es würde das Verhältniss der Ausschläge s_{11} und s_1 direct diese Constante geben, wenn die Capacität des Schlüssels und des kurzen Drahtes, welcher den Schlüssel mit der Condensatorplatte verbindet, genügend klein wäre gegen die Capacität des Condensators in Luft. Ist dies nicht der Fall, so muss von den beobachteten Ausschlägen der Theil abgezogen werden, welcher der Electricitätsmenge auf Schlüssel und Zuleitungsdraht entspricht. Das Verhältniss s_{11}/s_1 gibt in diesem Falle zu kleine Werthe der Dielectricitätsconstante.

Ausserdem nimmt während des Umlegens des Schlüssels die Ladung des Condensators etwas ab durch die electrische Leitung der dielectrischen Flüssigkeit zwischen den Condensatorplatten. Die Methode ist also um so ungenauer, je schlechter das Isolationsvermögen der dielectrischen Flüssigkeit ist.

Aus diesem Grunde werden die Messungen mit der electrischen Wage oder dem Manometer stets zuverlässigere Resultate geben müssen, als die Messungen der Capacität, und ich hatte bei meinen „Electrischen Untersuchungen“ nur der Vergleichung wegen die von den früheren Beobachtern angewandte Capacitätsmethode ebenfalls benutzt, ohne die Multiplicatorausschläge in Bezug auf die Capacität des Schlüssels und des Zuleitungsdrahtes zu corrigiren.

Da aber die von mir untersuchten Flüssigkeiten mit wenigen Ausnahmen vortrefflich isolirten, so war der Verlust der Ladung durch Leitung beim Umlegen des Schlüssels nur gering, und es empfahl sich, den Einfluss der Capacität x des Schlüssels bei der Berechnung zu berücksichtigen, um

so mehr, als ich durch eine briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. J. Hopkinson[1]) darauf aufmerksam gemacht wurde, dass dies x gegenüber der Capacität C des Condensators selbst bei meinen Versuchen nicht zu vernachlässigen sein dürfte.

Der Ausschlag s_1 oder s_0 der Multiplicatornadel wurde für die Stellung $r_0 + r_1$ des Thomson'schen Schraubenelectrometers gemessen, wenn der Zuleitungsdraht und die obere Condensatorplatte, oder wenn der Zuleitungsdraht allein mit dem Schlüssel in Verbindung war. Dann ist:

$$(1) \qquad \frac{s_0}{s_1} = \frac{x}{x + C},$$

und der Electricitätsmenge auf Schlüssel und Zuleitungsdraht bei der Stellung $r_0 + r_{11}$ des Thomson'schen Schraubenelectrometers würde ein Ausschlag:

$$(2) \qquad \frac{r_0 + r_{11}}{r_0 + r_1} \cdot s_0 = \frac{r_0 + r_{11}}{r_0 + r_1} \cdot s_1 \cdot \frac{x}{x + C}$$

entsprechen, wo das Verhältniss $x/(x + C)$ ein für alle mal bestimmt werden kann, solange man denselben Schlüssel und denselben Zuleitungsdraht in derselben Lage benutzt. Man beobachtet ferner bei der Entladung des Schlüssels und des Condensators in der isolirenden Flüssigkeit, die bis zum Potential $r_0 + r_{11}$ geladen worden sind, den Multiplicatorausschlag s_{11}.

Sind die in Bezug auf die Capacität von Schlüssel und Zuleitungsdraht corrigirten Multiplicatorausschläge (s_{11}) und (s_1), wenn die Condensatorplatten sich in Flüssigkeit oder in Luft befinden, so ist:

$$(3) \qquad (s_{11}) = s_{11} - \frac{r_0 + r_{11}}{r_0 + r_1} s_1 \cdot \frac{x}{x + C}, \qquad (s_1) = s_1 - s_1 \cdot \frac{x}{x + C}$$

und die Dielectricitätsconstante:

$$(4) \qquad (K) = \frac{(s_{11})}{(s_1)} \cdot \frac{r_0 + r_1}{r_0 + r_{11}}.$$

Für die Anordnung der Versuche mit grossen electrischen Kräften (§ 81. Tab. 55a)[2]) fand ich:

$$\frac{x}{x + C} = 0{,}1762.$$

1) J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. 41. p. 453. 1886.
2) G. Quincke, Wied. Ann. 28. p. 536. 1886.

Berechnet man hiermit und den Gleichungen (3) und (4) die Werthe der Dielectricitätsconstante (K) für die erwähnten Beobachtungen (§ 81. Tab. 55a) und vergleicht diese Zahlen mit den Messungen von K_p an der electrischen Wage, so ergeben sich folgende Resultate.

Tabelle 55b.
Dielectricitätsconstante
aus der Capacität eines Condensators in Luft und in der dielectrischen Flüssigkeit bestimmt.

Schrauben-electrometer		Multiplicator-ausschlag (corrigirt)		Dielectricitätsconstante mit		
Luft r_0+r_1	Flüssigk. r_0+r_{11}	Luft (s_1)	Flüssigk. (s_{11})	Multiplic. (K)	Wägung K_p	$\frac{K_p}{(K)}$
Aether (Kahlbaum)						
rev	rev					
12,590	12,590	47,12	150,1	3,185	4,323	1,357
"	33,783	"	400,0	3,165	4,166	1,316
						1,336
Aether (1 Jahr über gebranntem Marmor gestanden und frisch destillirt)						
12,590	12,590	47,12	198,4	4,211	4,394	1,043
Schwefelkohlenstoff						
12,815	12,815	47,82	124,2	2,597	2,623	1,010
"	37,154	"	360,4	2,599	2,558	0,984
"	41,872	"	386,6	2,474	2,505	1,013
						1,002
Schwefelkohlenstoff (Kahlbaum)						
9,063	9,063	30,50	76,48	2,508	2,647	1,055
12,815	12,815	47,29	118,6	2,508	2,623	1,046
"	26,662	"	259,8	2,640	2,541	0,963
"	32,478	"	321,4	2,680	2,569	0,958
"	37,581	"	359,7	2,593	2,558	0,986
"	42,457	"	447,8	2,455	2,505	1,021
						1,005
Benzol aus Steinkohlentheer (Kahlbaum)						
8,939	8,939	34,45	79,93	2,320	2,374	1,022
12,623	12,623	48,36	114,06	2,359	2,360	1,000
"	26,568	"	240,7	2,365	2,257	0,954
"	37,747	"	338,7	2,343	2,237	0,955
						0,985
Steinöl (über gebranntem Marmor gestanden)						
8,939	8,939	34,52	68,22	1,976	2,128	1,076
12,623	12,623	49,04	99,32	2,025	2,073	1,023
"	17,920	"	138,6	1,991	2,084	1,047
"	25,660	"	202,3	2,030	2,033	1,002
"	36,726	"	291,7	2,044	1,984	0,971
"	44,963	"	336,7	1,928	1,994	1,035
						1,026

Abgesehen von dem Aether (Kahlbaum), der nicht sehr gut isolirte und daher zur Bestimmung von (K) nicht geeignet war, sind die Zahlen für (K) und K_p so nahezu gleich, wie man es bei so schwierigen Messungen und so verschiedenen Untersuchungsmethoden überhaupt erwarten kann.

Ich habe ferner für die älteren Bestimmungen (§ 52. Tab. 55)[1]), bei denen ein anderer Schlüssel und Zuleitungsdraht benutzt worden war, gefunden:

$$\frac{x}{x + C} = 0{,}3200\,.$$

Berechnet man hiermit nach den Gleichungen (3) und (4) die Dielectricitätsconstante (K), so findet man ebenfalls nahezu dieselben Werthe, wie mit der electrischen Wage, die unter K_p in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Bei diesen älteren Versuchen wurden die Condensatorplatten in Luft und in der dielectrischen Flüssigkeit auf dieselbe Potentialdifferenz gebracht, es war also $r_1 = r_{11}$.

Tabelle 55c.

Flüssigkeit	$r_0 + r_1 = 13{,}55$ rev Dielectricitätsconstante mit			$r_0 + r_1 = 9{,}60$ rev Dielectricitätsconstante mit		
	Multiplic. (K)	Wägung K_p	$\frac{K_p}{(K)}$	Multiplic. (K)	Wägung K_p	$\frac{K_p}{(K)}$
Aether	4,536	4,876	1,075	4,416	4,827	1,092
Aether (über gebranntem Marmor gestanden)	4,558	4,730	1,038	4,277	4,515	1,055
5 Vol. Aether + 1 Vol. Schwefelkohlenst.	3,729	4,179	1,120	3,775	4,093	1,084
1 Vol. Aether + 1 Vol. Schwefelkohlenst.	3,123	3,585	1,148	3,166	3,493	1,104
1 Vol. Aether + 1 Vol. Schwefelkohlenst.	2,972	3,089	1,040	3,135	3,176	1,013
Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst (19,5 Proc.)	2,654	2,869	1,081	2,620	2,870	1,095
Schwefelkohlenstoff (Kahlbaum)	2,865	2,649	0,924	2,744	2,688	0,980
Schwefelkohlenstoff (Heidelberg)	2,402	2,690	1,120	2,452	2,639	1,076
1 Vol. Schwefelkohlenstoff + 1 Vol. Terpentinöl	2,418	2,459	1,040	2,412	2,447	1,014
Schweres Benzol (Kahlbaum)	2,383	2,396	1,006	2,347	2,383	1,015
Reines Benzol aus Benzoësäure	2,609	2,324	0,891	2,477	2,325	0,939
Leichtes Benzol (Heidelberg)	2,139	2,179	1,019	2,140	2,132	0,996
Rapsöl	3,195	2,309	0,723	3,047	2,442	0,802
Terpentinöl	2,352	2,284	0,971	2,411	2,233	0,926
Steinöl	1,966	2,151	1,093	2,106	2,124	1,008

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19**. p. 716. 1883.

Wenn man berücksichtigt, dass die Capacität des Schlüssels und Zuleitungsdrahtes bei diesen Versuchen der Tab. 55c. ein wenig gewechselt hat, so wird man auch aus ihnen schliessen, dass beide Beobachtungsmethoden dieselben Resultate geben.

Eine Ausnahme machen nur die erste Beobachtung bei reinem Benzol, bei der ich irgend eine Störung annehmen möchte, die jetzt nicht mehr festzustellen ist, und die Beobachtungen bei Rapsöl, bei welchem im Mittel $(K) = 3{,}121$, also bedeutend grösser als K_p gefunden wurde. Auffallender Weise habe ich für dasselbe Rapsöl mit der dritten Methode die Dielectricitätsconstante $K_s = 3{,}296$ gefunden, sodass also für diese Flüssigkeit die erste und dritte Methode die Constante etwa 20 Proc. grösser ergeben als die zweite.

§ 2. Dielectricitätsconstante von Rapsöl.

Dies eben erwähnte anormale Verhalten veranlasste mich, eine Bestimmung der Dielectricitätsconstante nach allen drei Methoden für starke electrische Kräfte bei einer anderen Sorte Rapsöl zu wiederholen, die ich der Güte des Hrn. P. J. Landfried in Heidelberg verdankte. Dasselbe war frisch geschlagen, wurde warm mit wasserfreiem Kupfervitriol geschüttelt und filtrirt, um es möglichst wasserfrei und gut isolirend zu erhalten.

Gleichzeitig wurde auch reines Terpentinöl untersucht nach der ersten und zweiten Methode, da mir von anderer Seite die Vermuthung ausgesprochen worden war, dass die Dielectricitätsconstante dieser Flüssigkeit mit zunehmender electrischer Kraft zunehmen würde.

Die Versuche wurden in der früher (§ 80)[1] von mir angegebenen Weise angestellt und führten zu folgenden Resultaten.

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. 28. p. 534 u. 536. 1886.

Tabelle 54b.

Electrische Zugkräfte
in Luft und in dielectrischen Flüssigkeiten
mit electrischer Wage verglichen.

$O = 58,234$ qcm. $a = 0,1581$ cm.

Gewichte Luft G_I	Gewichte Flüssigkeit G_{II}	Schrauben-electrometer Luft $r_0 + r_I$	Schrauben-electrometer Flüssigkeit $r_0 + r_{II}$	Dielectricitätsconstante K_p
Rapsöl (Landfried) $\sigma = 0,9103$				
gr	gr	rev	rev	
10	25	8,844	8,538	2,683
20	50	12,502	12,340	2,565
"	100	"	17,416	2,531
"	200	"	25,112	2,434
Terpentinöl (Kahlbaum) $\sigma = 0,8612$				
10	22,5	9,145	9,004	2,320
20	45	12,875	12,828	2,266
"	90	"	18,139	2,267
"	180	"	25,892	2,225
"	360	"	36,849	2,197
20	45	12,681	12,666	2,255
"	720	"	50,158	2,301

Tabelle 55d.

Dielectricitätsconstante
aus der Capacität eines Condensators in Luft und in der dielectrischen Flüssigkeit bestimmt.

Schrauben-electrometer Luft $r_0 + r_I$	Schrauben-electrometer Flüssigk. $r_0 + r_{II}$	Multiplicatorausschlag Luft s_0	Multiplicatorausschlag Luft s_I	Multiplicatorausschlag Flüssigk. s_{II}	Dielectricitätsconstante mit Multiplic. (K)	Dielectricitätsconstante mit Wägung K_p	$\frac{K_p}{(K)}$
Rapsöl (Landfried) $\sigma = 0,9103$							
rev	rev	sc	sc	sc			
8,844	8,844	13,85	90,72	242,1	2,970	2,683	0,903
12,502	12,502	19,36	126,84	339,8	2,982	2,565	0,860
"	25,700	"	"	665	2,830	2,434	0,860
Terpentinöl (Kahlbaum) $\sigma = 0,8612$							
9,064	9,064	14,72	96,88	196,9	2,218	2,320	1,046
12,681	12,681	21,04	137,14	275,4	2,191	2,266	1,035
"	36,849	"	"	780,4	2,132	2,197	1,030
"	45,750	"	"	1000,8	2,208	2,301	1,042

Die Tabellen sind in derselben Weise angeordnet, wie in Tab. 54a und 55a der früheren Mittheilung. Nur wurde bei den Bestimmungen der Capacität jedesmal der Multiplicatorausschlag s_t für den Schlüssel und Zuleitungsdraht gemessen, um deren Capacität berücksichtigen und die Constante K, in der oben § 1 angegebenen Weise berechnen zu können.

Ich habe ferner die Dielectricitätsconstante K, für dasselbe Rapsöl nach der dritten Methode bestimmt, indem ich den electrischen Querdruck auf eine Luftblase in dieser Flüssigkeit zwischen horizontalen Condensatorplatten mit einem Manometer in der früher (§ 53) beschriebenen Weise gemessen habe.[1] Die Manometerflüssigkeit war Schwefelkohlenstoff mit Zusatz von etwas Aether und hatte ein specifisches Gewicht von 1,1837.

Für eine Stellung $r_0 + r_{11}$ des Schraubenelectrometers wurde die Höhe der Manometerflüssigkeit beobachtet, der Condensator entladen und die Abnahme der Höhendifferenz der Flüssigkeitskuppen im Manometer mit einem Kathetometermikroskop gemessen. Dieselbe ist in der folgenden Tabelle unter h angegeben.

Die obere Condensatorplatte wurde dann durch eine andere gleich grosse Condensatorplatte mit Cardani'scher Aufhängung ersetzt und mit der electrischen Wage (§ 80) bei gleichem Abstand und gleicher Potentialdifferenz der Condensatorplatten das Gewicht G_{11} bestimmt, welches der electrischen Anziehungskraft beider Condensatorplatten in Rapsöl das Gleichgewicht hielt. Findet man ferner für die electrische Anziehung der Condensatorplatten in Luft das Gewicht G_1 bei der Potentialdifferenz $r_0 + r_1$, so ist:

$$(5) \qquad K_p = \frac{G_{11}}{G_1}\left(\frac{r_0 + r_1}{r_0 + r_{11}}\right)^2 .$$

$$(6) \qquad K = 1 + \frac{h\,\sigma\,O}{G_{11}} K_p .$$

wo O die Oberfläche der Condensatorplatte in Quadratcentimetern und σ das specifische Gewicht der Manometerflüssigkeit bedeutet.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 721. 1883.

Man hat bei dieser Bestimmung des electrischen Querdrucks den Vortheil, dass man den kleinen Abstand a der Condensatorplatten nicht zu kennen braucht, dessen Messung immer mit Schwierigkeiten verknüpft ist, und dass man gleichzeitig eine Messung der Dielectricitätsconstante K_p mit der electrischen Wage für dieselbe Flüssigkeit erhält.

Tabelle 56a.

Electrische Zugkraft
in Rapsöl (Landfried) vom specifischen Gewicht 0,9103 und
Electrischer Querdruck
auf eine Luftblase in demselben Rapsöl
mit Schwefelkohlenstoff-Manometer gemessen.

$O = 58{,}234$ qcm. $a = 0{,}1581$ cm. $\sigma = 1{,}1837$.

Gewichte		Schrauben-electrometer		Druck-zunahme	Dielectricitäts-constante	
Luft G_1	Flüssigk. G_{11}	Luft $r_0 + r_1$	Flüssigk. $r_0 + r_{11}$	h	K_p	K_s
gr	gr	rev	rev	cm		
10	25	8,887	8,583	0,3236	2,680	3,392
20	50	12,616	12,780	0,5994	2,436	3,014

Aus diesen Messungen der Tabellen 54b, 55d, 56a ergibt sich zunächst für Terpentinöl nahezu dieselbe Dielectricitätsconstante mit Multiplicator und electrischer Wage; und gleichzeitig eine geringe Abnahme der Dielectricitätsconstante K_p mit wachsenden electrischen Kräften, wie bei den anderen isolirenden Flüssigkeiten.

Eine Ausnahme macht nur Rapsöl, bei welchem alle drei Methoden drei verschiedene Werthe der Dielectricitätsconstante geben. Die Manometermethode gibt die grössten, die electrische Wage die kleinsten Werthe; die Capacitätsmethode Werthe zwischen beiden. Dies entspricht genau den Resultaten der früheren Versuche mit einer anderen Sorte Rapsöl.

Dieses anormale Verhalten des Rapsöls lässt sich nicht durch eine sehr schwache electrolytische Zersetzung dieser Flüssigkeit erklären, selbst wenn man eine Electrolyse in dem sehr gut isolirenden Rapsöl annehmen wollte. Die an

den Condensatorplatten abgeschiedenen Zersetzungsproducte können nämlich den Capillardruck der gemeinsamen Grenzfläche von Luft und Rapsöl nicht ändern, welcher mit dem Schwefelkohlenstoffmanometer gemessen wird. Ausserdem ist es wenig wahrscheinlich, dass durch diese Zersetzungsproducte die Potentialdifferenz der Condensatorplatten von 2700 bis 4000 Volt oder die Ladung der Condensatorplatten erheblich geändert werden.

Rapsöl ist sehr ähnlich dem Rüböl, das auch in Bezug auf electrische Doppelbrechung sich anders als die übrigen dielectrischen Flüssigkeiten verhält.[1])

§ 3. Electrische Doppelbrechung des Chloroforms. Meine Bemühungen, die Dielectricitätsconstante des Chloroforms mit der electrischen Wage zu bestimmen, sind leider daran gescheitert, dass ich dasselbe in einer offenen oder nur mit einer Glasplatte bedeckten Glasschale nicht isolirend genug erhalten konnte, trotz wiederholter Destillationen und mehrfacher Behandlung mit gebranntem Marmor. Chloroform scheint ganz besonders empfindlich und schon durch sehr geringe Spuren fremder Substanz leitend zu werden.

In den nahezu geschlossenen Flüssigkeitscondensatoren nahm das Isolationsvermögen des Chloroforms durch Electrisiren ganz ausserordentlich zu. Es konnte aber diese Eigenschaft durch blosses Umgiessen in einen anderen, scheinbar reinen Flüssigkeitscondensator wieder verlieren.

Bei längerem Electrisiren bedeckte sich die positive Electrode mit einem grauen Ueberzug, dessen Natur wegen der geringen Menge nicht festgestellt werden konnte.

Die electrische Doppelbrechung des Chloroforms wurde in Flüssigkeitscondensatoren mit ebenen Nickelelectroden durch einen Babinet'schen Compensator für rothes Licht und in ähnlicher Weise, wie bei anderen dielectrischen Flüssigkeiten (§ 55—56) gemessen. Das Chloroform zeigt dabei negative electrische Doppelbrechung, wie Aether, in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe von Kerr.[3])

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 768. 1883.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 729. 1883.
3) Kerr, Phil. Mag. **13.** p. 256. 1882.

Nennt man δ, resp. δ_{100} den Gangunterschied in Wellenlängen, um welchen die $\ddagger$ den electrischen Kraftlinien polarisirten Lichtstrahlen gegen die $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien polarisirten Lichtstrahlen beschleunigt sind, wenn die ebenen Belegungen des Condensators die electrische Potentialdifferenz P, einen Abstand a und eine Länge von l resp. 100 cm haben, so ist:

$$(7) \qquad \delta = \delta_{100} \frac{l}{100} = B \cdot \frac{P^2}{a^2} \frac{l}{100}.$$

Für das benutzte rothe Licht entsprachen 32^{rev} des Babinet'schen Compensators einer Wellenlänge. Wenn b^{rev} des Compensators den von den electrischen Kräften erzeugten Gangunterschied aufheben, so ist:

$$(8) \qquad \delta_{100} = \frac{b}{32} \cdot \frac{100}{l}.$$

Die Potentialdifferenz P der Belegungen wurde mit dem Thomson'schen Schraubenelectrometer gemessen; a und l waren für jeden Flüssigkeitscondensator durch besondere sorgfältige Messungen bekannt und die Anordnung der Versuche ebenso, wie ich es früher (Electrische Untersuchungen § 56)[1]) beschrieben habe. Die mit den Gleichungen (7) und (8) berechneten und in der Tabelle 66a zusammengestellten Beobachtungen zeigen wieder, wie die früheren Versuche an anderen isolirenden Flüssigkeiten, eine grössere Constante B der electrischen Doppelbrechung bei kürzeren Flüssigkeitsstrecken, als bei längeren. (Siehe Tabelle 66a. p. 540).

Im Mittel ist für Chloroform . . . . $B \cdot 10^9 = -\,33{,}15\,\lambda$,
während früher[2]) gefunden wurde für Aether — 6,69
und für Schwefelkohlenstoff . . . . + 32,80.

Die electrische Doppelbrechung des Chloroforms ist also negativ, aber viel grösser, wie die des Aethers, nahezu eben so gross, wie die positive electrische Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffs.

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 743. 1883.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 755. 1883. Tabelle 67.

Tabelle 66a.

Electrische Doppelbrechung des Chloroforms zwischen ebenen Nickelelectroden mit Babinet'schem Compensator gemessen.

Potential-differenz P	Babinet'scher Compensator b	δ_{100}	$B.10^6$
$a = 0{,}1615$ cm		$l = 19{,}64$ cm	
C.G.S.	rev	λ	λ
17,93	− 2,92	−0,465	−37,70
29,10	− 6,96	−1,108	−34,10
31,83	− 8,26	−1,314	−33,83
41,58	−13,52	−2,151	−32,45
47,28	−16,92	−2,693	−31,42
			−33,90
$a = 0{,}1615$ cm		$l = 46{,}17$ cm	
17,89	− 4,62	−0,313	−25,48
26,39	−11,08	−0,746	−27,94
30,09	−15,58	−1,054	−30,35
			−27,92
$a = 0{,}3230$ cm		$l = 19{,}09$ cm	
25,63	− 1,23	−0,201	−31,99
42,40	− 3,84	−0,629	−36,48
48,05	− 4,68	−0,766	−34,61
53,63	− 5,67	−0,928	−33,67
			−34,19
$a = 0{,}3230$ cm		$l = 19{,}09$ cm	
40,56	− 3,22	−0,527	−33,44
52,25	− 6,22	−1,018	−38,91
59,98	− 7,79	−1,276	−37,01
65,42	− 9,18	−1,502	−36,64
			−36,50

Ich habe in der vorstehenden Tabelle nur die Phasendifferenz an der Anodenplatte gegeben. An der zur Erde abgeleiteten Kathodenplatte war die Phasendifferenz oft erheblich kleiner. Bei der grössten Phasendifferenz der vorletzten Versuchsreihe in Tabelle 66a fand ich z. B. an der Kathode $b = -4{,}06^{\text{rev}}$ statt $-5{,}67^{\text{rev}}$, was einem $B.10^6$ von $-24{,}19\lambda$ statt $-33{,}67\lambda$ entsprechen würde. Der dunkle Streifen im Babinet'schen Compensator erscheint dabei häufig gekrümmt mit einem Wendepunkt in der Mitte. Zuweilen fehlte er ganz in der Nähe der Kathodenplatte; dies war der Fall bei der letzten Versuchsreihe in Tabelle 66a,

die mit einer anderen Sorte reinen Chloroforms als die ersten drei Versuchsreihen erhalten wurde. Der Theorie nach wären an der zur Erde abgeleiteten Kathodenplatte dieselbe electrische Kraft und dieselbe electrische Doppelbrechung, wie an der Anode, zu erwarten gewesen in dem Raum zwischen beiden Belegungen. Möglicherweise hängen diese Unregelmässigkeiten auch mit sehr geringen Mengen fremder Substanz zusammen, welche dem reinen Chloroform beigemischt waren.

§ 4. Das Maxwell'sche Gesetz. Bekanntlich soll nach der electromagnetischen Theorie des Lichtes von Maxwell[1]) die Dielectricitätsconstante einer isolirenden Substanz gleich dem Quadrate des Brechungsexponenten für sehr grosse Lichtwellen oder für ultrarothe Strahlen sein.

Dies sogenannte Maxwell'sche Gesetz ist durch die Erfahrung nicht bestätigt worden.

Bei festen Substanzen ist es schwer, Verunreinigungen zu vermeiden, die auf die Bestimmung der Dielectricitätsconstante grossen Einfluss haben können. Dieser Einwand fällt aber fort für isolirende Flüssigkeiten, die sich durch wiederholte Destillation und in anderer Weise reinigen lassen. Es widerspricht daher dem Maxwell'schen Gesetz besonders, dass unter den von mir untersuchten isolirenden Flüssigkeiten reiner Aether die grösste Dielectricitätsconstante und den kleinsten Brechungsexponenten für Natriumlicht hat.

Hr. Dr. J. Hopkinson[2]) hat schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass man im allgemeinen durch Extrapolation auf den Brechungsexponenten für Ultraroth schliesst; dass die Körper, bei welchen das Maxwell'sche Gesetz nicht zutrifft, vielleicht ein Absorptionsvermögen für Ultraroth besitzen, und dass der Brechungsexponent für unendlich grosse Lichtwellen dadurch erheblich modificirt werden kann.

Ich habe nun versucht, den Brechungsexponenten des reinen Aethers für ultrarothe Strahlen zu messen, mittelst

1) Maxwell, Electricity and magnetism **1.** p. 788.
2) J. Hopkinson, Phil. Mag. **13.** p. 242. 1882.

einer Thermosäule und eines dazu passenden Spiegelmultiplicators. Die Sonnenstrahlen wurden durch einen Silbermann'schen Heliostaten mit ebenem Silberspiegel in horizontaler Richtung auf einen Collimator mit Spalt und Steinsalzlinse geworfen, gingen durch ein mit reinem Aether gefülltes Hohlprisma aus ebenen Steinsalzplatten mit 45° brechendem Winkel und bildeten ein reines Spectrum auf einer linearen Thermosäule. Wäre der Brechungsexponent des Steinsalzes für Ultraroth 2,05 bis 2,122, wie es der Quadratwurzel aus der Dielectricitätsconstante entsprechen würde, so müssten die ultrarothen Strahlen durch das erwähnte Hohlprisma eine Minimalablenkung von 58 bis 64° die Strahlen des sichtbaren Spectrums eine Minimalablenkung von 35,5° erleiden. Ich habe aber nur eine Wärmewirkung an einer Stelle wahrnehmen können, die neben dem Roth ausserhalb des sichtbaren Spectrums lag.

Das gleiche negative Resultat gab die Untersuchung des Ultraroth nach der Methode von E. Becquerel[1]) und Lommel.[2])

Liess man das vom Aetherprisma erzeugte Sonnenspectrum auf Schwefelcalcium fallen, das vorher bestrahlt war und mit blauem Phosphorescenzlicht leuchtete, so wurde nach etwa zwei Minuten das Phosphorescenzlicht durch die Bestrahlung mit Ultraroth ausgelöscht. An der Stelle des Spectrums, wo Lichtstrahlen mit dem Brechungsexponenten 2 bis 2,5 hätten auftreten müssen, war kein Auslöschen des Phosphorescenzlichtes wahrzunehmen.

Endlich habe ich noch eine andere dritte Methode benutzt. Horizontale von einem Silberspiegel reflectirte Sonnenstrahlen fielen auf die rechte Hälfte eines dünnen cylindrischen Becherglases von 105 mm Durchmesser, das mit reinem Aether gefüllt war. Ein Pappschirm hielt die Sonnenstrahlen ab von der linken Seite des Becherglases. Man erhält dann auf der dem Becherglase zugewandten Seite des Pappschirms nach zweimaliger Brechung und einmaliger Reflexion

1) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. 1. p. 144. Paris 1867.

2) Lommel, Münch. Ber. 3. p. 413. 1883.

durch die diakaustischen Linien ein Spectrum oder einen Regenbogen in ähnlicher Weise, wie der gewöhnliche Regenbogen durch zweimalige Brechung und einmalige Reflexion des Lichtes in den kugelförmigen Regentropfen gebildet wird. Der Ablenkungswinkel A der diakaustischen Linien lässt sich aus dem Brechungsexponenten n der Flüssigkeit berechnen, indem:

$$A = 2(2\beta - \alpha), \qquad \cos^2\alpha = \frac{n^2-1}{3}, \qquad \cos^2\beta = \frac{4}{3}\,\frac{n^2-1}{n^2}.$$

Man erhält dann

für die Flüssigkeit	mit dem Brechungsexponenten	die Ablenkung
Wasser	1,332	42° 13′
Aether	1,352	41 24
Benzol	1,414	31 32
Schwefelkohlenstoff . .	1,627	13 4
	2	0

Die Lage des Regenbogens ist unter Umständen ein sehr bequemes Mittel um angenähert den Brechungsexponenten einer Flüssigkeit in einer gewöhnlichen Glasflasche zu bestimmen, ohne dieselbe in ein Hohlprisma füllen zu müssen.

Für Licht mit dem Brechungsexponenten >2 fehlt das Spectrum oder der Regenbogen ausserhalb der Flüssigkeit.

Stellt man in das Spectrum, das von dem mit Aether gefüllten Becherglase in einem dunklen Zimmer gebildet wird, vor den Pappschirm Schwefelcalcium, das kurz vorher belichtet wurde und mit blauem Phosphorescenzlicht leuchtet, und blendet plötzlich das Sonnenlicht ab, so sieht man einen breiten dunklen Streifen auf hellem Grunde an der vorher vom Roth und Ultraroth bestrahlten Stelle und einen matten dunklen Streifen an der vorher vom Ultraviolett bestrahlten Stelle. Den letzteren konnte ich nicht wahrnehmen, wenn das Becherglas mit Benzol, Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff gefüllt war; wohl aber den ersteren dunklen Streifen. Das Ultraroth hatte also bei allen diesen Flüssigkeiten einen kleineren Brechungsexponenten als das sichtbare rothe Licht. Dem matten dunklen Streifen bei Aether in Ultraviolett entsprach aber ein Brechungsexponent bedeutend kleiner als 2.

Würden ultrarothe Strahlen bei Aether einen Brechungsexponenten zwischen 2,05 und 2,12 haben, so würden sie nach einmaliger Brechung eine diakaustische Linie im Innern des mit Aether gefüllten Cylinders in der Nähe der Cylinderfläche bilden müssen, deren Gegenwart sich durch Schlierenbildung verrathen würde. Ich habe aber von einer solchen Schlierenbildung nichts wahrnehmen können.

Will man also nicht annehmen, dass alle Strahlen mit grosser Wellenlänge und grossem Brechungsexponenten vom Aether absorbirt worden sind, so würde aus diesen Versuchen folgen, dass Aether für Licht- und Wärmestrahlen einen Brechungsexponenten < 2 hat, für Aether also das Maxwell'sche Gesetz nicht gültig ist.

Resultate.

1. Die Dielectricitätsconstante isolirender Flüssigkeiten wird gleich gross gefunden, mag man dieselbe mit der Capacität eines Condensators, mit der electrischen Wage oder mit der Druckzunahme einer Luftblase im Inneren der Flüssigkeit bestimmen.

2. Eine Ausnahme bildet Rapsöl, bei welchem die electrische Wage die kleinsten, die Capacität eines Condensators grössere, die Druckzunahme einer Luftblase die grössten Werthe der Dielectricitätsconstante gibt.

3. Bei Terpentinöl nimmt, wie bei den übrigen dielectrischen Flüssigkeiten, die Dielectricitätsconstante ein wenig ab mit steigender electrischer Kraft.

4. Die electrische Doppelbrechung des Chloroforms ist nahezu ebenso gross, wie die des Schwefelkohlenstoffs, aber von entgegengesetztem Vorzeichen.

5. Aether mit der Dielectricitätsconstante 4,3 hat für Ultraroth einen Brechungsexponenten < 2, folgt also nicht dem Maxwell'schen Gesetze.

Heidelberg, October 1887.

II. *Ueber das Leitungsvermögen der phosphorescirenden Luft; von Svante Arrhenius.*

(Der schwedischen Academie der Wiss. mitgetheilt den 14. Sept. 1887.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—8.)

1. Einleitung; Versuchsmethode.

Die Versuche, worüber unten berichtet wird, sind im physikalischen Institut der Universität Würzburg während des Wintersemesters 1886—1887 ausgeführt. Für die freundliche Unterstützung, welche mir dabei von Seiten des Vorstandes dieses Instituts, Hrn. Prof. Friedrich Kohlrausch, zu Theil geworden ist, erlaube ich mir hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Es war meine ursprüngliche Absicht, die unten mitgetheilten Beobachtungen theilweise zu vervollständigen, bevor ich sie veröffentlichte; da aber während der nach der Ausführung meiner Versuche verflossenen Zeit sehr interessante Beobachtungen von den Herren A. Schuster[1]) und Hertz[2]) erschienen, die meine Ansichten bestätigen, so habe ich geglaubt, dass das ursprünglich vorhandene Beweismaterial für die Darstellung der Sachlage genügend ist, und theile es also hier ohne neue Versuche mit.

Bei der Untersuchung über die Verhältnisse beim Durchgang eines electrischen Stromes durch eine Gassäule liegt wohl die grösste Schwierigkeit darin, dass die Gase sich als vollkommene Isolatoren für kleine Potentialdifferenzen zeigen. Inzwischen hat Hittorf[3]) die Beobachtung gemacht, dass unter gewissen Umständen auch für relativ kleine Potentialdifferenzen eine Gassäule sich als Leiter erweist.[4]) Er fand, dass, wenn ein Strom eine Gas-

1) Schuster, Proc. Roy. Soc. 42. p. 371. 1887.

2) Hertz, Berl. Ber. Jahrg. 1887. p. 487; Wied. Ann. 31. p. 983. 1887.

3) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 614. 1879; Wiedemann's Electricität. 4. p. 504.

4) Leider hat Hittorf in der citirten Abhandlung keine Zahlen mitgetheilt, um seine Beobachtung zu bekräftigen — es wird nur bemerkt, dass unter einer electromotorischen Kraft von 100 (Bunsen-) Elementen

säule in einer Richtung durchsetzt, sich diese (wohl sehr stark erwärmte) Gasstrecke als Leiter gegen eine relativ kleine electromotorische Kraft verhält, welche die Electricität senkrecht zur Richtung des ersten Stromes hindurchzutreiben strebt. Obgleich diese Thatsache, dass eine Gasstrecke, die in einer Richtung leitend gemacht worden ist, auch in allen anderen Richtungen leitet, eigentlich nicht auffallend eigenthümlich erscheint, so sind doch einige Physiker, Warren de la Rue und Hugo Müller[1]), dagegen aufgetreten, indem sie gezeigt haben, dass dieses Phänomen in ganz anderer Weise erklärt werden kann.

Nach ganz anderen Erwägungen, von welchen unten die Rede sein wird, hegte ich die Vermuthung, dass auch bestrahlte Körper unter Umständen ein Leitungsvermögen zeigen, das ihnen im gewöhnlichen Sinne nicht zukommt. Bekanntlich werden mehrere Körper in dem Kathodenlichte fluorescirend[2]), ganz als ob sie von intensivem, ultravioletten Licht bestrahlt wären, und dasselbe ist auch der Fall mit den Gasen nach E. Wiedemann's[3]), Hittorf's[4]) und Hertz'[5]) Untersuchungen.

Die Einwendungen gegen Hittorf's obengenannte Beobachtung fussen darauf, dass der in der zum Hauptstrom senkrechten Richtung gehende Secundärstrom (der nach Hittorf von relativ kleinen Potentialdifferenzen herrührt) möglicherweise eine Abzweigung des Hauptstromes sein kann, indem die beiden Ströme theilweise gemeinsame Bahn haben. Diesen Einwand kann man dadurch beseitigen, dass man die

---

der secundäre Strom der electromotorischen Kraft proportional ist —, sodass man sich keine rechte Vorstellung über die quantitative Seite der Erscheinung bilden kann. Nachher hat Hertz (Wied. Ann. **19.** p. 814. 1883) gelegentlich anderer Versuche die Beobachtung gemacht, dass die Potentialdifferenz von 20 Leclanché-Elementen genügt, um im Kathodenlicht einen Lichtbogen zu bilden.

1) Ueber diese Einwände siehe Wiedemann's Electricität. **4.** p. 505.

2) Nach den bekannten Untersuchungen von Crookes u. Hittorf. Wiedemann's Electricität. **4.** p. 418.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 500. 1878; **6.** p. 298. 1879.

4) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 577. 1879.

5) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1883.

beiden Strombahnen voneinander trennt. Wenn der fluorescente Zustand des Gases Grund des Leitungsvermögens ist, so wird dies nicht unmöglich sein, denn bei grossen Verdünnungen kann man, besonders vor der Kathode, die Gase zur Fluorescenz an Stellen bringen, wo kein merkbarer Theil des Primärstromes durchgeht.[1])

Von dieser Betrachtungsweise ausgehend, habe ich meine Versuche in folgender Weise angestellt. In ein L-förmiges Rohr AAA (Fig. 1), dessen beide aufeinander senkrechte Schenkel 14 cm lang waren, waren in den Punkten $a a_{,} c_{,} c' c_{,,} c'' c_{,,,} c''' c_{,,,,}$ und c'''' kleine Platindrähte eingelöthet, die paarweise angeordnet waren. In b war eine kreisrunde Aluminiumplatte auf einen Platinstiel eingelöthet, und zwar so, dass die Axe des vorliegenden Schenkels ziemlich senkrecht durch den Mittelpunkt der Platte ging. Die Electrodenpaare $c_{,} c'$ etc. standen senkrecht auf der Ebene aba, (welche in der Ebene des Papieres gezeichnet ist), und waren also nicht so angeordnet, wie sie der Uebersichtlichkeit wegen in der Figur gezeichnet sind. Die Abstände zwischen den Spitzen von $c_{,}$ und c' etc. waren leider durch ein Missverständniss des Glasbläsers nicht gleich, sondern betrug $c_{,} - c'$ 0,25 cm, $c_{,,} - c''$ 0,8 cm und die übrigen 1 cm. Die Verbindungslinien $c_{,} c'$, $c_{,,} c''$ und $c_{,,,} c'''$ lagen resp. 2,1, 6,2 und 10 cm vor der Platte b, $c_{,,,,} c''''$ 4,7 cm von der Mitte der Platte b (die einen Durchmesser von 1,9 cm hatte). Der Durchmesser des Rohres A war etwa 2 cm.

Diese verschiedenen Electroden wurden in folgender Weise verbunden: a (oder $a_{,}$) und b mit den Polen einer Holtz'schen Influenzmaschine H ohne Ladflaschen, die im Tact nach den Schlägen eines Metronomes gedreht wurde. Eins von den Electrodenpaaren $c_{,} c'$, $c_{,,} c''$ oder $c_{,,,} c'''$ wurde mit einer Leitung, die in G ein Wiedemann'sches Galvanometer und in S eine Säule enthielt, verbunden, wenn der Primärstrom über a ging. War dagegen a mit dem einen Pol der Maschine verbunden, so wurde das Paar $c_{,,,,} c''''$ in die genannte Leitung eingeschaltet.

Die Leitung, die G und S enthielt, musste natürlich gut isolirt sein, was leicht daran zu erkennen war, dass G kei-

1) Hertz, Wied. Ann. **19**. p. 808. 1883.

nen Ausschlag beim Oeffnen und Schliessen der Strecke zwischen S und G angab, sobald H nicht gedreht wurde. Als dies aber geschah, und also ein Strom zwischen a (resp. $a_,$) und b überging, zeigte G (bei geeigneten Drucken) einen Strom an. Es ist das Studium der Stärke (i) dieses Stromes, womit wir uns im Folgenden beschäftigen werden.

Vorläufig sei bemerkt, dass, wenn die Säule S die Potentialdifferenz Null ergab, man dennoch in vielen Fällen einen kleinen Ausschlag erhielt, da die zwei Electroden $c_,$ und c' etc. nicht auf vollkommen gleiches Potential gebracht waren. Dieser Ausschlag war jedoch in den meisten Fällen so klein, dass er durch ein oder ein Paar Volt neutralisirt werden konnte, unter Umständen sogar durch ein Zwanzigstel Volt. Nur bei äusserst kleinen Drucken, wo alle störenden Umstände gesteigert zu sein schienen, belief sich die genannte Potentialdifferenz auf 20 bis 30 Volt. Die Säule S bestand aus kleinen Bunsen'schen Chromsäureelementen und konnte bis zu 40 Volt liefern. Bisweilen wurden auch Bruchtheile von der Kraft eines Daniell'schen Elementes in bekannter Weise abgezweigt und als treibende electromotorische Kraft verwendet. Unter allen Umständen wurde keine Beobachtung ausgeführt, wenn nicht die electromotorische Kraft (e) der Säule S die genannte Potentialdifferenz zwischen $c_,$ und c' etc. überwog. Man ist also unzweifelhaft berechtigt, das Mittel der beiden Ausschläge, wenn S in der einen oder anderen Richtung wirkte, als den wirklichen von S verursachten Ausschlag anzusehen.

Die zum Evacuiren des Rohres A verwendete Luftpumpe war von Bessel-Hagen's Construction. Natürlich haftet eine gewisse Unsicherheit an den Bestimmungen der allerniedrigsten Drucke.

Die Holtz'sche Maschine war von der gewöhnlichen kleinen Construction. Durch Versuche überzeugte ich mich, dass die dadurch gelieferte Stromstärke merklich gleich gross war, mochte b Kathode oder Anode sein. Diese Stromstärke war auch, als die Luftstrecke ab in die Strombahn eingeschaltet war, wie die unten gegebenen Tafeln zeigen, der Drehungsgeschwindigkeit merklich proportional.

Dagegen änderte sich das Leistungsvermögen der Maschine von Tag zu Tag in einem Verhältniss wie ungefähr 2 : 3 während der ganzen Beobachtungszeit (ungefähr 2 Monate); in einer und derselben Versuchsreihe (die ungefähr 1 Tag dauerte) konnte man die Leistung als genügend constant ansehen. Doch dürften, wegen einer kleinen Aenderung derselben und wegen der Schwierigkeit, mit vollkommen unveränderter Geschwindigkeit die Maschine zu drehen, Fehler von ungefähr 5 Proc. in den Beobachtungen nicht selten sein. Auch waren bei sehr niederen Drucken die Entladungen des Primärstromes sehr stark discontinuirlich, wodurch die Lichterscheinungen im Rohr A flackernd wurden, was wiederum mit Zuckungen der Galvanometernadel verbunden war. Dadurch wurde natürlich auch bei diesen Drucken die Schärfe der Ablesungen der Galvanometerausschläge nicht unbedeutend vermindert.

Die Umstände, die in erster Linie auf die Stärke des secundären Stromes einwirken können, sind Drehungsgeschwindigkeit der Maschine, electromotorische Kraft der Säule S, Luftdruck, Richtung des Primärstromes und Lage der Poldrähte cc.

In den folgenden Tabellen ist erst der Luftdruck für jede Beobachtungsreihe angegeben. Rubrik $E.L$ enthält die Stärke (i) des primären Stromes in 10^{-8} Amp.[1]) Die Bezeichnungen $H=1$, $H=2$ und $H=4$ sollen andeuten, dass die Kurbel der Maschine H ein-, resp. zwei- oder viermal in 3 Secunden gedreht wurde. Ein K bezeichnet, dass die Platte b Kathode des Primärstromes war, ein A, dass sie Anode war. Die Ziffern 1, 2, 3 oder 4 nach K oder A bedeuten, dass die Bahn des Secundärstromes über $c_{,}c'$, resp. $c_{,,}c''$, $c_{,,,}c'''$ oder $c_{,,,,}c''''$ ging. So z. B. bedeutet $K.1$, dass b Kathode (und a Anode) des Primärstromes war, und dass der Secundärstrom über $c_{,}c'$ ging. $A.4$ bedeutet, dass b Anode (und a_1 Kathode) des Primärstromes war, und dass der Secundärstrom zwischen $c_{,,,,}$ und c'''' hinüberfloss. Die Temperatur bei den Versuchen schwankte zwischen +17 und +19° C. e ist in Volts angegeben.

1) 10^{-8} Amp. entsprach ziemlich genau 1 Scalentheil.

Nach diesen Erörterungen gebe ich das Beobachtungsmaterial.

2. Beobachtungsdaten.

1. Druck = 7,4 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1581$.

$A.1$: $H = 2$: $e = 10$, $i = 33$; $e = 20$, $i = 66$; $e = 40$, $i = 126$;

$A.2$: $H = 2$; $e = 40$, $i = 2$.

2. Druck = 4,4 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 752$; $H = 2$, $i = 1581$; $H = 4$, $i = 3101$.

$K.1$: $H = 2$; $e = 20$, $i = 6$; $e = 40$, $i = 7$. $H = 4$; $e = 40$, $i = 9$.

$A.1$: $H = 2$; $e = 10$, $i = 23$; $e = 20$, $i = 41$; $e = 40$, $i = 95$.
$H = 4$; $e = 40$, $i = 195$.

3. Druck = 2 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1597$.

$K.1$: $H = 2$; $e = 2$, $i = 2$; $e = 10$, $i = 7$; $e = 20$, $i = 16$; $e = 40$, $i = 18$.

$A.1$: $H = 2$; $e = 2$, $i = 4$; $e = 6$, $i = 11$; $e = 10$, $i = 16$; $e = 20$, $i = 22$;
$e = 40$, $i = 35$.

$A.2$: $H = 2$; $e = 20$, $i = 4$; $e = 40$, $i = 6$.

4. Druck = 1,6 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 745$; $H = 2$, $i = 1562$; $H = 4$, $i = 3100$.

$K.1$: $H = 2$; $e = 10$, $i = 15$; $e = 20$, $i = 23$; $e = 40$, $i = 34$.

$K.1$: $e = 20$; $H = 1$, $i = 16$; $H = 2$, $i = 23$; $H = 4$, $i = 31$.

$A.1$: $H = 2$; $e = 4$, $i = 18$; $e = 10$, $i = 17$; $e = 20$, $i = 33$; $e = 40$, $i = 57$.

$A.1$: $e = 20$; $H = 1$, $i = 17$; $H = 2$, $i = 33$; $H = 4$, $i = 61$.

$A.1$: $e = 40$; $H = 1$, $i = 34$; $H = 2$, $i = 57$; $H = 4$, $i = 94$.

5. Druck = 1,2 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1581$.

$K.1$: $H = 2$; $e = 10$, $i = 15$; $e = 20$, $i = 26$; $e = 30$, $i = 37$; $e = 40$, $i = 44$.

$K.2$: $H = 2$; $e = 40$, $i = 2$.

$K.4$: $H = 2$; $e = 40$, $i = 16$.

$A.1$: $H = 2$; $e = 10$, $i = 18$; $e = 20$, $i = 26$; $e = 30$, $i = 39$; $e = 40$, $i = 46$.

$A.2$: $H = 2$; $e = 20$, $i = 6$; $e = 40$, $i = 10$.

$A.3$: $H = 2$; $e = 40$, $i = 3$.

$A.4$: $H = 2$; $e = 40$, $i = 17$.

6. Druck = 0,94 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 879$; $H = 2$, $i = 1751$; $H = 4$, $i = 3426$.

$K.1$: $H = 2$; $e = 4$, $i = 25$; $e = 10$, $i = 52$; $e = 20$, $i = 75$; $e = 40$, $i = 108$.

$K.1$: $e = 4$; $H = 1$, $i = 26$; $H = 2$, $i = 25$; $H = 4$, $i = 24$;
$e = 10$; $H = 1$, $i = 56$; $H = 2$, $i = 57$; $H = 4$, $i = 58$.

$K.1$: $e = 40$; $H = 1$, $i = 104$; $H = 2$, $i = 109$; $H = 4$, $i = 114$.

$K.2$: $e = 40$; $H = 1$, $i = 5$; $H = 2$, $i = 7$; $H = 4$, $i = 8$.

7. Druck = 0,81 mm.

$E.L$: $H = 1,\ i = 695;\ H = 2,\ i = 1516;\ H = 4,\ i = 3100.$
$K.1$: $e = 20;\ H=1,\ i=112;\ H=2,\ i=96;\ H=4,\ i=91;$
$e = 40;\ H=1,\ i=143;\ H=2,\ i=130;\ H=4,\ i=122.$

8. Druck = 0,6 mm.

$E.L$: $H = 1,\ i = 783;\ H = 2,\ i = 1585;\ H = 4,\ i = 3132.$
$K.1$: $e = 4;\ H=1,\ i=108;\ H=4,\ i=88;$
$e = 10;\ H=1,\ i=192;\ H=2,\ i=168;\ H=4,\ i=172.$
$K.1$: $e = 20;\ H=1,\ i=257;\ H=2,\ i=237;\ H=4,\ i=247;$
$e = 40;\ H=1,\ i=318;\ H=2,\ i=298;\ H=4,\ i=314.$
$K.2$: $e = 40;\ H=1,\ i=13;\ H=2,\ i=13;\ H=4,\ i=17.$

9. Druck = 0,46 mm.

$E.L$: $H = 2,\ i = 1470.$
$K.1$: $H = 2;\ e=2,\ i=77;\ e=4,\ i=135;\ e=10,\ i=248;$
$e=20,\ i=358;\ e=30,\ i=407;\ e=40,\ i=448.$
$K.2$: $H = 2;\ e=10,\ i=6;\ e=20,\ i=10;\ e=40,\ i=16.$

10. Druck = 0,41 mm.

$E.L$: $H = 1,\ i = 829;\ H = 2,\ i = 1608;\ H = 4,\ i = 3106.$
$K.1$: $H = 2;\ e=0{,}056,\ i=3;\ e=0{,}112,\ i=6;\ e=0{,}224,\ i=11;$
$e=0{,}56,\ i=28;\ e=1{,}12,\ i=56.$
$K.1$: $H = 2;\ e=4,\ i=170;\ e=10,\ i=304,\ e=20,\ i=402;$
$e=30,\ i=451;\ e=40,\ i=485.$
$K.1$: $e = 0{,}56;\ H=1,\ i=33;\ H=2,\ i=29;\ H=4,\ i=23;$
$e = 40;\ H=1,\ i=439;\ H=2,\ i=485;\ H=4,\ i=523.$
$K.2$: $H = 2;\ e=10,\ i=13;\ e=20,\ i=19;\ e=40,\ i=27.$
$K.2$: $e = 40;\ H=1,\ i=26;\ H=2,\ i=27;\ H=4,\ i=38.$
$K.3$: $H = 2;\ e=20,\ i=7;\ e=40,\ i=9;$
$e = 40;\ H=1,\ i=5;\ H=2,\ i=9;\ H=4,\ i=14.$
$K.4$: $e = 40;\ H=1,\ i=28;\ H=4,\ i=47.$
$A.1$: $H = 2;\ e=10,\ i=18;\ e=20,\ i=32;\ e=40,\ i=56.$
$e = 40;\ H=1,\ i=31;\ H=2,\ i=56;\ H=4,\ i=98.$
$A.2$: $e = 40;\ H=1,\ i=11;\ H=4,\ i=19.$
$A.4$: $e = 40;\ H=1,\ i=7;\ H=4,\ i=28.$

11. Druck = 0,31 mm.

$E.L$: $H = 1,\ i = 802;\ H = 2,\ i = 1547;\ H = 4,\ i = 3090.$
$K.1$: $H = 1;\ e=2,\ i=96;\ e=6,\ i=222;\ e=20,\ i=443;\ e=40,\ i=556.$
$K.1$: $H = 2;\ e=2,\ i=117;\ e=6,\ i=269;\ e=20,\ i=552;\ e=40,\ i=694.$
$K.1$: $H = 4;\ e=2,\ i=121;\ e=6,\ i=305;\ e=20,\ i=660;\ e=40,\ i=838.$
$K.2$: $e = 20;\ H=1,\ i=43;\ H=2,\ i=55;\ H=4,\ i=59.$
$e = 40;\ H=1,\ i=54;\ H=2,\ i=71;\ H=4,\ i=70.$
$K.3$: $e = 40;\ H=1,\ i=11;\ H=2,\ i=14;\ H=4,\ i=14.$

12. Druck = 0,25 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1466$.

$K.1$: $H = 2$; $e=0,112$, $i=8$; $e=0,224$, $i=16$; $e=0,56$, $i=39$; $e=1,12$, $i=77$.

$K.1$: $e = 0,56$; $H=1$, $i=38$; $H=2$, $i=39$; $H=4$, $i=32$.

13. Druck = 0,22 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1930$.

$K.1$: $H = 1$; $e=2$, $i=61$; $e=6$, $i=126$; $e=10$, $i=209$; $e=20$, $i=340$; $e=40$, $i=468$.

$K.1$: $H = 2$; $e=2$, $i=86$; $e=6$, $i=209$; $e=10$, $i=301$; $e=20$, $i=506$; $e=40$, $i=675$.

$K.1$: $H = 4$; $e=2$, $i=96$; $e=6$, $i=253$; $e=10$, $i=399$; $e=20$, $i=682$; $e=40$, $i=992$.

$K.2$: $H = 1$; $e=6$, $i=10$; $e=10$, $i=19$; $e=20$, $i=23$; $e=40$, $i=30$.

$K.2$: $H = 2$; $e=6$, $i=18$; $e=10$, $i=26$; $e=20$, $i=39$; $e=40$, $i=62$.

$K.2$: $H = 4$; $e=6$, $i=29$; $e=10$, $i=38$; $e=20$, $i=60$; $e=40$, $i=88$.

$K.3$: $H = 1$; $e=20$, $i=4$; $e=40$, $i=7$.

$K.3$: $H = 4$; $e=20$, $i=17$; $e=40$, $i=26$.

14. Druck = 0,14 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 906$; $H = 2$, $i = 1800$; $H = 4$, $i = 3200$.

$K.1$: $e = 6$; $H=1$, $i=219$; $H=2$, $i=246$; $H=4$, $i=405$.

15. Druck = 0,07 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1500$.

$K.1$: $H = 1$; $e=0,112$, $i=4$; $e=0,224$, $i=8$; $e=0,56$, $i=19$; $e=1,12$, $i=38$.

$K.1$: $e = 1,12$; $H=1$, $i=17$; $H=2$, $i=38$; $H=4$, $i=76$.

16. Druck = 0,06 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1540$.

$H = 2$: $e = 40$; $K.1$, $i = 449$; $K.2$, $i = 121$; $K.3$, $i = 15$; $A.1$, $i = 54$; $A.2$, $i = 10$; $A.3$, $i = 2$.

$K.1$: $H = 2$; $e=0,224$, $i=6$; $e=0,56$, $i=15$; $e=1,12$, $i=29$.

$K.1$: $e = 1,12$; $H=1$, $i=16$; $H=2$, $i=30$; $H=4$, $i=61$.

$K.2$: $H = 2$; $e=20$, $i=92$; $e=40$, $i=123$.

$A.1$: $H = 2$; $e=20$, $i=32$; $e=40$, $i=54$.

17. Druck = 0,058 mm.

$E.L.$ $H = 1$, $i = 648$; $H = 2$, $i = 1250$; $H = 4$, $i = 2580$.

$K.1$: $H = 1$; $e=2$, $i=23$; $e=10$, $i=83$; $e=20$, $i=132$; $e=40$, $i=213$.

$K.1$: $H = 2$; $e=2$, $i=51$; $e=10$, $i=176$; $e=20$, $i=268$; $e=40$, $i=429$.

$K.1$: $H = 4$; $e=2$, $i=118$; $e=10$, $i=357$; $e=20$, $i=524$; $e=40$, $i=823$.

$K.2$: $e = 10$; $H=1$, $i=14$; $H=2$, $i=28$; $H=4$, $i=66$.

$K.2$: $e = 40$; $H=1$, $i=27$; $H=2$, $i=57$; $H=4$, $i=140$.

$K.2$: $H = 4$; $e=2$, $i=19$; $e=4$, $i=31$; $e=10$, $i=66$; $e=20$; $i=102$; $e=40$, $i=140$.

$K.3$: $e = 20$; $H=2$, $i=6$; $H=4$, $i=12$;
$e = 40$; $H=1$, $i=6$; $H=2$, $i=10$; $H=4$, $i=21$;
$e = 10$; $H=4$, $i=6$.

18. Druck = 0,022 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 664$; $H = 2$, $i = 1290$; $H = 4$, $i = 2500$.
$K.1$: $e = 20$; $H=1$, $i=95$; $H=2$, $i=193$; $H=4$, $i=375$;
$e = 40$; $H=1$, $i=114$; $H=2$, $i=235$; $H=4$, $i=503$.
$K.2$: $e = 20$; $H=1$, $i=57$; $H=2$, $i=136$; $H=4$, $i=288$;
$e = 40$; $H=1$, $i=114$; $H=2$, $i=223$; $H=4$, $i=499$.
$K.4$: $H = 4$; $e=40$, $i=7$.
$A.1$: $H = 1$; $e=10$, $i=85$; $e=20$, $i=72$; $e=40$, $i=87$;
$H = 2$; $e=40$, $i=201$.
$A.1$: $H = 4$; $e=2$, $i=31$; $e=4$, $i=58$; $e=10$, $i=140$;
$e=20$, $i=285$; $e=40$, $i=382$.
$A.2$: $e = 40$; $H=1$, $i=35$; $H=2$, $i=85$; $H=4$, $i=162$.
$A.3$: $e = 40$; $H=1$, $i=15$; $H=2$, $i=37$; $H=4$, $i=91$.
$A.4$: $e = 40$; $H=1$, $i=57$; $H=4$, $i=250$.

19. Druck = 0,01 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1530$.
$K.1$: $H = 2$; $e=2$, $i=31$; $e=4$, $i=56$; $e=10$, $i=103$; $e=40$, $i=309$.
$K.2$: $H = 2$; $e=2$, $i=21$; $e=4$, $i=38$; $e=10$, $i=88$; $e=20$, $i=177$;
$e=40$, $i=365$.
$K.3$: $H = 2$; $e=10$, $i=20$; $e=20$, $i=40$; $e=40$, $i=78$.
$A.1$: $H = 2$; $e=40$, $i=276$. $A.2$: $H = 2$; $e=40$, $i=146$.
$A.3$: $H = 2$; $e=10$, $i=45$; $e=20$, $i=63$; $e=40$, $i=73$.

20. Druck = 0,008 mm.

$E.L$: $H = 1$, $i = 694$; $H = 2$, $i = 1410$; $H = 4$, $i = 2850$.
$K.1$: $H = 2$; $e=10$, $i=8$; $e=20$, $i=13$; $e=40$, $i=27$.
$K.2$: $H = 2$; $e=2$, $i=8$; $e=6$, $i=21$; $e=10$, $i=33$;
$e=20$, $i=65$; $e=30$, $i=100$; $e=40$, $i=132$.
$K.3$: $H = 2$; $e=4$, $i=7$; $e=10$, $i=18$; $e=20$, $i=34$;
$e=30$, $i=52$; $e=40$, $i=67$.
$K.2$: $e = 40$; $H=1$, $i=67$; $H=2$, $i=143$; $H=4$, $i=275$.
$K.3$: $e = 10$; $H=1$, $i=9$; $H=2$, $i=17$; $H=4$, $i=34$;
$e = 30$; $H=1$, $i=25$; $H=2$, $i=50$; $H=4$, $i=99$.

21. Druck = 0,003 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1530$.
$H = 2$: $e = 40$; $K.2$, $i = 20$; $K.3$, $i = 22$; $A.3$, $i = 17$.

Die Ausschläge für $K.1$, $A.1$ und $A.2$ waren zu unstetig, um genau gemessen zu werden.

22. Druck = 0,0009 mm.

$E.L$: $H = 2$, $i = 1410$.
$K.3$: $H = 2$; $e=40$, $i=4$.

Für die Combinationen $K.1$, $K.2$, $A.1$, $A.2$ und $A.3$ waren die Ablesungen der Lage der Galvanometernadel unmöglich; dass sie ausserordentlich stark schwankte, war wiederum eine Folge von den stark disruptiven und in ungleichen Zeitintervallen erfolgenden Entladungen der Holtz'schen Maschine. So viel konnte man jedoch bemerken, dass die Ausschläge relativ unbedeutend waren, sodass der mittlere Ausschlag kleiner als 10 zu schätzen war.

3. Allgemeines.

Bevor ich zu der detaillirten Discussion der Zahlen des vorigen Paragraphen übergehe, will ich einige allgemeine Bemerkungen über das Auftreten der hier behandelten Erscheinungen, sowie über die Lichterscheinungen bei Entladungen in dem mit verdünnter Luft gefüllten Rohr A geben.

Das hier behandelte Phänomen konnte mit den mir zur Verfügung stehenden Hülfsmitteln schon bei einem so hohen Drucke wie 15 mm beobachtet werden; die Nadel des Galvanometers zeigte einen Ausschlag für die Combination $A.1$, sobald die Maschine H gedreht wurde. Dieser Ausschlag war aber keineswegs constant, sondern nahm, bei constanter Drehung der Maschine, sehr schnell bis zu Null ab. Erst bei ungefähr 7 mm Druck erhielt man einen constanten und relativ grossen Ausschlag. Bei diesem Druck war jedoch keine Lichterscheinung weder seitwärts von der Anode, noch von der Kathode zu bemerken, sondern erst bei 0,5 mm konnte man in dem von dem Primärstrom nicht berührten Schenkel des Rohres A eine schwache Lichterscheinung beobachten. Bei dem Druck 2 mm (Tab. 3) tritt erst eine sichere electrische Leitung vor der Kathode (Combination $K.1$) auf, das Leitungsvermögen der Luft vor der Anode ist, obgleich es etwas abgenommen hat, stärker als dasjenige der Luft vor der Kathode. Bei dem Drucke 1,2 mm sind die Erscheinungen für $K.1$ und $A.1$ ziemlich gleich; die Einwirkung für $A.2$ und $A.3$ überwiegt noch diejenige von $K.2$, resp. $K.3$ (Tab. 5). Bei noch kleineren Drucken (0,41 mm, Tab. 10) hat die Einwirkung der Kathode diejenige der Anode vollkommen überholt und bleibt

derselben bis zu den niedrigsten Drucken überlegen. Gleichzeitig bemerkt man, dass die Lichtstärke bei vermindertem Druck (0,15 mm) sowohl vor der Kathode, wie vor der Anode zugenommen hat. Die Stärke des Lichtes vor der Anode nimmt fortwährend bis zu sehr niederen Drucken (0,007 mm) zu. Vor der Kathode nimmt auch das Licht bei fortschreitender Verdünnung zu; die Erscheinung complicirt sich aber dadurch, dass der sogenannte dunkle Raum unmittelbar vor der Kathode sich ausbildet. Derselbe dehnt sich bei zunehmender Verdünnung immer mehr aus, sodass bei den Drucken 0,15, 0,057, 0,02 und 0,013 mm seine vordere Grenzfläche ungefähr 2, resp. 10, 15 und 18 mm vor der Kathode zu liegen scheint. Bei ungefähr 0,01 mm Druck erreicht die Spitze des dunklen Raumes das erste Electrodenpaar $c_, c'$ und breitet sich bei noch niedereren Drucken noch weiter aus. Die Lage der schmalen conischen Spitze desselben ist aber bei so niederen Drucken schwer zu bestimmen, da er von einem hellen Mantel von Kathodenlicht umsäumt ist. Bei äusserst niederen Drucken (unter 0,001 mm) erscheint der ganze innere Raum des vor der Kathode liegenden Rohrschenkels dunkel in Vergleich zu den hell fluorescirenden Glaswänden und wird nur durchsetzt von den geradlinigen, stark disruptiven Kathodenstrahlen. Bei äusserster Verdünnung (0,0009 mm, Tab. 22) scheint auch die Einwirkung sowohl der Anode, wie der Kathode äusserst klein zu werden, die Unregelmässigkeit der disruptiven Entladungen verhindert aber eine genaue Messung.

Vergleichen wir jetzt die Grössen der Ausschläge für die Combinationen $A.4$ und $K.4$ mit denjenigen für $A.1$ und $A.2$, resp. $K.1$ und $K.2$. Die Verbindungslinie $c_{,,,,}c''''$ liegt weiter ab von der Platte b, als die Verbindungslinie $c_, c'$, näher aber als $c_{,,}c''$. Wenn also die Einwirkung des Primärstrompoles b sich nach allen Seiten ungefähr gleichmässig ausbreitet — d. h. von der Form von b unabhängig ist —, so sollte der Ausschlag für $K.4$ und $A.4$ zwischen den Werthen des Ausschlages für $K.1$ und $K.2$, resp. $A.1$ und $A.2$ liegen. Dies ist auch der Fall für $A.4$ nach Tab. 5 (Druck $= 1,2$ mm: $A.4$, $i = 17$; $A.1$, $i = 46$;

$A.2$, $i = 10$), Tab. 10 (Druck = 0,41 mm: $A.4$, $i = 28$; $A.1$, $i = 93$; $A.2$, $i = 19$) und Tab. 18 (Druck = 0,022 mm: $A.4$, $i = 250$; $A.1$, $i = 382$; $A.2$, $i = 162$) Dasselbe ist auch der Fall für $K.4$ bei nicht allzu kleinen Drucken nach Tab. 5 (Druck = 1,2 mm: $K.4$, $i = 16$; $K.1$, $i = 44$; $K.2$, $i = 2$) und Tab. 10 (Druck = 0,41 mm: $K.4$, $i = 47$; $K.1$, $i = 523$; $K.2$, $i = 38$). Bei sehr niederen Drucken ist das Verhalten ein ganz anderes nach Tab. 18 (Druck = 0,022 mm: $K.4$, $i = 7$; $K.1$, $i = 503$; $K.2$, $i = 499$). Dies kann offenbar nur von der Form der Kathode herrühren, indem $c_{,}c'$ und $c_{,,}c''$ vor der ebenen Seite der Kathode, $c_{,,,,}c''''$ dagegen ausserhalb des von den Normalen der Platte gebildeten Cylinders liegt. Nach dieser Beobachtung breitet sich also die untersuchte Wirkung der Anode bei allen Drucken, und diejenige der Kathode bei höheren Drucken ziemlich gleichmässig nach allen Richtungen aus; bei sehr niederen Drucken wirkt aber die Kathode beinahe ausschliesslich in der Richtung der Normale auf der Kathodenoberfläche.

Dieser letzte Umstand weist mit Sicherheit darauf hin, dass bei niederen Drucken die Kathode der Ausgangspunkt der genannten Wirkung ist. Bei höheren Drucken ist es auch wahrscheinlich, dass die Kathoden-, resp. Anodenplatte des Primärstromes der Sitz der Wirkung ist, denn je näher der Secundärstrom zu dieser Platte kommt, desto grösser ist die Wirkung. (Dies ist auch bei niedrigen Drucken der Fall für die Anode). Es ist also natürlich, die Ursache dieser Einwirkung auf die Kathode, resp. Anode selbst oder wenigstens in ihre unmittelbare Nähe verlegt zu denken. Der Kürze wegen nenne ich also diese Wirkung im Folgenden Kathoden-, resp. Anodenwirkung. Da die Kathodenwirkung in den allermeisten Fällen die grössere der beiden Wirkungen ist, habe ich sie eingehender untersucht und werde mit der Discussion derselben (in den nächstfolgenden drei Paragraphen) anfangen.

4. Abhängigkeit der Kathodenwirkung von der Stärke des Primärstroms.

Aus den Tafeln des § 2 ersieht man, dass diese Abhängigkeit bei verschiedenen electromotorischen Kräften und

Drucken sehr verschieden ist. Betrachten wir zuerst die Combination $K.1$.

Bei relativ hohen Drucken (1,6 mm, Tab. 4) wächst die Stärke des secundären Stromes mit derjenigen des primären Stromes, aber viel langsamer als derselben proportional. Bei etwas niedrigeren Drucken (0,94 mm, Tab. 6) nimmt die Stärke des secundären Stromes etwas ab (sehr wenig), wenn der primäre Strom wächst, sobald kleine electromotorische Kräfte (4 V.) wirken; bei höheren electromotorischen Kräften (40 V.) gilt das Gegentheil. Bei noch kleineren Drucken nimmt der secundäre Strom für alle untersuchten electromotorischen Kräfte zu, wenn die Stromstärke des Primärstromes im Verhältniss 4:1 abnimmt, entweder stetig, wie in Tab. 7 (Druck = 0,81 mm), oder indem sie ein kleines Minimum passirt, wie in Tab. 8 (Druck = 0,6 mm). Danach wiederholt sich bei den Drucken 0,41 und 0,25 mm (Tab. 10 und 12) die Eigenthümlichkeit, dass für kleine electromotorische Kräfte (0,56 V.) das Steigen des Primärstromes mit einem Fallen des Secundärstromes verbunden ist, für grössere electromotorischen Kräfte (40 V. in Tab. 10, 2 V., 6 V., 20 V. und 40 V. in Tab. 11, Druck = 0,31 mm) trifft das Gegentheil zu. Unter einem gewissen Druck (0,22 mm, Tab. 13) wachsen immer beide Ströme gleichzeitig (vgl. auch Tab. 14, Druck = 0,14 mm), aber bei mässigen Drucken nicht einander proportional. Proportionalität zwischen den beiden Grössen wird erst bei dem Druck 0,07 mm (Tab. 15) für kleine electromotorische Kräfte (1,12 V.) erreicht, ebenso wie für grössere electromotorische Kräfte ($e = 2$ V., 10 V., 20 V., 40 V. beim Druck 0,058 mm, Tab. 17). Diese Proportionalität bleibt nachher bei noch kleineren Drucken (Tab. 18, Druck = 0,022 mm, $e = 20$ V. oder 40 V.) bestehen.

Geht der Secundärstrom weiter von der Kathode durch die Luft (Combination $K.2$), so kann man das Phänomen bei höheren Drucken nicht so genau verfolgen, weil die Ausschläge für kleine electromotorische Kräfte zu geringfügig sind, um genau beobachtet zu werden. Vermuthlich entzieht sich durch diesen Umstand der eigenthümliche Theil, wo ein Wachsen des Primärstromes eine Verminderung des Se-

cundärstromes hervorruft, der Beobachtung. Also wächst hier in allen beobachteten Fällen[1]) der Secundärstrom mit dem Primärstrome, obgleich bei höheren Drucken sehr schwach (Tab. 6, 8, 10 und 11, Drucke = 0,94, 0.6, 0,41 und 0,31 mm), bei niedereren Drucken etwas stärker (Tab. 13, Druck = 0,22 mm). Bei sehr niedrigen Drucken (unter 0,06 mm) herrscht auch hier Proportionalität zwischen den beiden Stromstärken (Tab. 17, 18 und 20, Druck = 0,058, 0,022 und 0,008 mm).

Wenn der Secundärstrom noch ferner von der Kathode übergeht (Combination *K*.3), so tritt keine wesentliche Veränderung ein. Proportionalität zwischen Primär- und Secundärstrom scheint von den niedersten Drucken bis zu 0,022 mm Druck zu herrschen (Tab. 13, 17, 18 und 20, Druck = 0,22, 0,058, 0,022 und 0,008 mm). Bei höheren Drucken wächst der Secundärstrom langsamer als dem Primärstrom proportional (Tab. 10 und 11, Druck = 0,41 und 0,31 mm).

Diese Thatsachen kann man offenbar in folgender Art zusammenfassen: Bei Drucken unter 0,06 mm ist der Secundärstrom dem primären Strome proportional, bei höheren Drucken wächst er langsamer als dem Primärstrom proportional. Bei noch höheren Drucken (0,6 mm) tritt das eigenthümliche Verhalten ein, dass der Secundärstrom abnimmt, während der Primärstrom wächst (natürlich für die untersuchten electromotorischen Kräfte). Dieses Verhalten tritt bei kleinen electromotorischen Kräften früher ein und dauert bis zu höheren Drucken als bei grösseren. Steigt der Druck über gewisse Grenzen (etwa 1 mm), so wächst wieder der Secundärstrom mit dem Primärstrome, aber langsamer als proportional.

Bei sehr niederen Drucken ist das Phänomen also in dieser Beziehung sehr regelmässig, verwickelt sich aber sehr eigenthümlich bei höheren Drucken. Ob diese Verwickelung mit der Discontinuität der Entladungen wegfällt oder nicht, muss dahingestellt bleiben.

---

1) Tab. 11: $K.2:e = 40$; $H = 4$, $i = 70$; $H = 2$, $i = 71$ ist wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben.

5. Abhängigkeit von der electromotorischen Kraft.

Die Stärke des Secundärstromes wächst in allen beobachteten Fällen mit der sie hervorrufenden electromotorischen Kraft. Im allgemeinen kann man die electromotorische Kraft (e) als eine Function von der Stromstärke (i) darstellen. In der Nähe von $i = 0$ kann man setzen:

$$e = a + bi + ci^2 + di^3 + \dots \tag{1}$$

Wenn der durchströmte Körper ein metallischer Leiter ist, so haben alle Coëfficienten mit Ausnahme von b den Werth Null; ist er dagegen ein Electrolyt, so sind a und b nicht Null, alle anderen Coëfficienten aber gleich Null, wie für die Metalle. In diesen beiden Fällen nennt man a die electromotorische Gegenkraft und b den Widerstand des Körpers. Für die vom Kathodenlicht durchstrahlten Gase muss man aber den Ausdruck (1) in seiner ganzen Allgemeinheit beibehalten und jeden von den Coëfficienten a, b, c etc. aus den Versuchen bestimmen. Der Consequenz wegen nenne ich auch in diesem Falle das Glied a electromotorische Gegenkraft und den Coëfficienten b Widerstand. Die Coëfficienten c, d etc. sind offenbar von anderen Dimensionen als die electromotorische Kraft und der Widerstand und können also weder als die eine noch als der andere rubricirt werden. (Um nicht allzu viele neue Bezeichnungen einzuführen, könnte man sie vielleicht als „secundärer Widerstand“, „tertiärer Widerstand“ etc. bezeichnen; doch immer unter dem Vorbehalt, dass sie ganz andere Rollen als der gewöhnliche Widerstand spielen).

Ueberall, wo sehr kleine electromotorische Kräfte (von $^1/_{20}$ bis 1 Daniell) zur Verwendung gekommen sind (Tab. 10, 12, 15 und 16, Druck = 0,41, 0,25, 0,07 und 0,06 mm), findet man, dass e sehr genau mit i proportional wächst, oder mit anderen Worten, dass die electromotorische Gegenkraft (a) gleich Null ist. Bei kleinen i verschwinden nämlich in der Reihe (1) die Glieder, welche höhere Potenzen von i als die erste enthalten. Für grössere electromotorische Kräfte trifft diese Proportionalität nicht mehr zu, was beweist, dass die

Coëfficienten c, d etc. nicht zu vernachlässigen sind. Für die Combinationen $K.2$ und $K.3$ findet man auch, dass bei sehr niederen Drucken die electromotorische Kraft und die Stromstärke innerhalb sehr weiter Grenzen einander proportional sind (Tab. 17, 19 und 20, Druck = 0,06, 0,01 und 0,008 mm). Als Beispiel führe ich aus Tab. 29 an:

$K.2$: $H = 2$	beobachtet	$e=2$, $i=8$;	$e=6$, $i=21$;	$e=10$, $i=33$;
	berechnet	7	20	33
	beobachtet	$e=20$, $i=65$;	$e=30$, $i=100$;	$e=40$, $i=132$.
	berechnet	66	99	(132).

$K.3$: $H = 2$	beobachtet	$e=4$, $i=7$;	$e=10$, $i=18$;	$e=20$, $i=34$;
	berechnet	7	17	34
	beobachtet	$e=30$, $i=52$;	$e=40$, $i=67$.	
	berechnet	50	(67).	

Auch für die Combination $K.1$ ist bei sehr niederen Drucken die Abweichung von der Proportionalität zwischen e und i viel kleiner als bei höheren Drucken.

Die electromotorische Gegenkraft a ist aber nicht nur in diesen Fällen gleich Null, sondern in allen beobachteten Fällen, denn jede der vorigen Tabellen zeigt, dass die allerkleinste Potentialdifferenz genügt, um einen Strom hervorzurufen. Freilich sind bei diesen Versuchen niemals kleinere electromotorische Kräfte als $^1/_{20}$ Daniell zur Anwendung gekommen, alles deutet aber darauf hin, dass nur die instrumentellen Hülfsmittel nicht mehr zur Messung genügen, wenn die electromotorische Kraft allzu klein wird.

Es ist ferner zu bemerken, dass nach den vorigen Paragraphen bei Vergrösserung der Stärke des Primärstromes der secundäre Strom wächst, und zwar ist (bei den höheren Drucken), die procentische Zunahme grösser für grössere, als für kleine electromotorische Kräfte. Da gerade bei diesen Drucken die grossen electromotorischen Kräfte kleinere Stromstärken geben, als die Proportionalität zwischen Stromstärke und electromotorischer Kraft fordern würde, so ist es klar, dass bei grösserer Intensität des Primärstromes die Abweichung von der Proportionalität

kleiner wird (Beispiele finden sich in den Tabellen 8, 10, 11 und 13).

Die Grössen b, c, d etc. in Gleichung (1) sind natürlich nicht nur von der Lage der durchströmten Luftstrecke, in Bezug auf die Kathode, sondern auch von der Stärke des Primärstromes und dem Druck abhängig. So ist z. B. ersichtlich, dass bei niederen Drucken, wo Proportionalität zwischen den Stärken des primären und secundären Stromes besteht, der Widerstand b der Stärke des Primärstromes umgekehrt proportional ist.

Der Umstand, dass die Stromstärke (i) bei mässigen Drucken langsamer als der electromotorischen Kraft (e) proportional wächst, zeigt, dass der Coëfficient c immer einen positiven Werth hat, ganz so, wie b eine wesentlich positive Grösse ist. Versuche, den Coëfficienten d aus der vollständigsten Reihe (Tab. 10) zu berechnen, ergeben, dass d wahrscheinlich auch einen positiven Werth besitzt. Inzwischen habe ich auf diese Berechnung verzichtet, da b, c und d Variabele von mehreren Unabhängigen sind, und auch sehr genaue Beobachtungen nöthig sein würden, um c und d einigermassen sicher zu berechnen, und um doch ein klares Bild des Verhältnisses zwischen e und i zu geben, nur einige Beobachtungsreihen in Fig. 2 graphisch dargestellt (vgl. unten: Erklärung zu den Figuren).

6. Abhängigkeit von dem Druck.

Aus den vorigen Tabellen dürfte schon hervorgehen, dass die Kathodenwirkung in sehr hohem Grade von dem Drucke abhängig ist. Um dies noch deutlicher zu zeigen, habe ich die Stärken (i) des Secundärstromes für die Verschiedenheiten des Primärstromes (durch geringe Interpolationen) corrigirt und die für die Primärstärke $i = 1540$ gültigen corrigirten i-Werthe, unten zusammengestellt. Wir fangen wieder mit den Beobachtungen für die Combination $K.1$ an. Bei sehr niederen electromotorischen Kräften (wo $e = bi$ ist) findet man folgende Werthe:

	beim Druck	0,41	0,25	0,07	0,06 mm
für $e = 1$ Daniell,	$i =$	56	76	39	30.

Der Widerstand b hat also ein Minimum für einen bestimmten Druck. Auch für grössere electromotorische Kräfte findet man, dass der Ausschlag ein Maximum (unter übrigens gleichen Umständen) bei einem Druck besitzt, der etwa zwischen 0,3 und 0,4 mm liegt, wie die folgenden Tabellen zeigen:

e in Volts	4,4	2	1,6	1,24	0,94	0,81	0,6	0,46	0,41 mm
2	—	2	—	—	—	—	—	77	—
10	—	7	15	15	56	—	167	252	304
20	6	12	23	26	75	96	237	358	401
40	7	18	34	43	108	139	298	448	484

e in Volts	0,39	0,31	0,22	0,058	0,022	0,01	0,008 mm
2	**118**	**117**	76	63	—	31	—
10	**333**	—	264	220	—	104	9
20	—	**552**	445	335	231	—	15
40	—	**698**	617	536	282	312	30.

Das Maximum ist sehr deutlich ausgesprochen, und seine Lage scheint beinahe unabhängig von der Grösse der electromotorischen Kraft zu sein. Für grosse und sehr kleine Drucke nähert sich der Ausschlag offenbar dem Werth Null.

Aehnlich verhalten sich die anbei verzeichneten Ausschläge für die Combinationen $K.2$ und $K.3$. (Die obere Tabelle ist für $K.2$, die untere für $K.3$ gültig.)

e in Volts	1,24	0,94	0,6	0,46	0,42	0,22	0,06	0,022	0,01	0,008	0,003 mm
2	—	—	—	—	—	—	—	—	**21**	8	—
10	—	—	—	6	13	23	35	—	**89**	36	—
20	—	—	—	10	19	33	64	163	**179**	70	—
40	2	6	13	17	27	49	88	268	**369**	143	20

e in Volts	0,42	0,22	0,06	0,01	0,008	0,003	0,0009 mm
10	—	—	4	**20**	**19**	—	—
20	7	8	7	**40**	**37**	—	—
40	9	11	13	**78**	**74**	22	4.

Auch hier zeigen sich scharf ausgeprägte Maxima, die aber bei viel niederen Drucken eintreten. Wenn also das Maximum für $K.1$ zwischen 0,3 und 0,4 mm fällt, so liegt es für $K.2$ erst zwischen 0,01 und 0,02 mm und für $K.3$ noch niedriger, zwischen 0,008 und 0,01 mm. Auch für $K.2$ und $K.3$ ist die Lage des Maximums ziemlich unabhängig von der Grösse der electromotorischen Kraft, und der Ausschlag nähert sich dem Werth Null, sobald der Druck gross oder

äusserst klein wird. Sehr auffallend ist, dass der Ausschlag für $K.1$ bei mässigen Drucken bedeutend grösser als derjenige für $K.2$ ist. Dieser überholt doch jenen bei 0,001 mm Druck und 40 Volts, und bei 0,008 mm Druck sind alle Werthe für $K.2$ grösser, als die entsprechenden für $K.1$. Ganz so ist es auch der Fall mit dem Ausschlag für $K.3$, welcher bei Drucken höher als 0,008 mm, viel kleiner als derjenige für $K.2$ ist, beim Druck $= 0,003$ aber diesen übertrifft.

7. Das Verhalten der Luft vor der Anode.

Das Leitungsvermögen der Luft vor der Anode ist in den meisten untersuchten Fällen sehr klein im Vergleich mit demjenigen der Luft vor der Kathode, und ich habe deswegen relativ wenige Beobachtungen darüber angestellt. Da ausserdem die Anodenwirkung der schon beschriebenen Kathodenwirkung in den meisten Beziehungen ähnlich ist, so wird eine kurze Darstellung darüber genügen.

Abhängigkeit des Ausschlages von der Stärke des Primärstromes. Bei hohen Drucken (4,4 mm) findet merklich Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen statt (Tab. 2). Bei etwas niedereren Drucken (1,63 und 0,41 mm) ist dies nicht mehr der Fall; die beiden Stromstärken nehmen aber immer, wie die Beobachtungen zeigen, gleichzeitig zu oder ab (Tab. 4 und 10). Bei sehr niederen Drucken herrscht wieder augenscheinlich Proportionalität, (0,022 mm. Tab. 18) ganz wie es für die Kathodenwirkung der Fall ist. Dies ist gültig sowohl für die Combination $A.1$, wie für $A.2$ und $A.3$.

Abhängigkeit des Ausschlages von der electromotorischen Kraft und von dem Druck. Die auf gleiche Stärke des Primärstromes ($i = 1540$) umgerechneten Ausschläge sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

e in Volts	7,4	4,4	2	1,6	1,24	0,41	0,06	0,02	0,01	0,003 mm
					Combination $A.1$					
2	—	—	4	4	—	—	—	18	—	—
10	32	22	18	17	17	17	—	84	—	—
20	64	40	21	34	26	31	32	168	—	—
40	123	93	34	58	45	54	54	241	278	—

e in Volts	7,4	4,4	2	1,6	1,24	0,41	0,06	0,02	0,01	0,003 mm
Combination $A.2$										
20	—	—	4	4	6	—	—	—	—	—
40	2	—	6	8	10	10	10	102	148	—
Combination $A.3$										
40	—	—	—	—	3	—	2	44	74	17.

Zu diesen Tabellen ist zu bemerken, dass bei dem niedrigsten beobachteten Drucke (0,0009 mm) die Ausschläge, obwohl sie allzu schwankend waren, um genau gemessen zu werden, doch sehr klein (< 10) waren und keinesfalls so gross wie die Ausschläge, die in den letzten beiden Verticalreihen verzeichnet sind.

Bei hohen Drucken findet offenbar (für die Combination $A.1$) Proportionalität zwischen electromotorischer Kraft und Ausschlag statt (Druck = 7,4 und 4,4 mm). Dagegen compliciren sich die Verhältnisse bei mittleren Drucken, sodass der Ausschlag mit der electromotorischen Kraft wächst, aber langsamer als proportional. Bei sehr niederen Drucken (0,02 mm) scheint wieder angenäherte Proportionalität bis zu einer electromotorischen Kraft von 20 Volts zu herrschen. Das Verhalten ist also in dieser Beziehung im grossen und ganzen dasselbe, wie es für die Kathodenwirkung oben gefunden ist. (Vgl. die graphische Darstellung in Fig. 2.)

Die Abhängigkeit von dem Druck ist aber ziemlich verwickelt. Für die Combination $A.1$ ist der Ausschlag bei grossen Drucken (20 mm) unmerkbar, bei dem Drucke 7,4 mm ist er relativ gross und sinkt nachher bei vermindertem Druck. Er geht also irgendwo in der Nähe von 7 mm Druck durch ein Maximum. Nachdem der Ausschlag bei immer vermindertem Druck erheblich gesunken ist, nimmt er bei etwa 2 mm einen Werth an, den er nachher innerhalb eines grossen Intervalles (bis zu 0,06 mm) ziemlich constant behält, um nachher plötzlich sehr stark zu steigen (bei 0,02 mm). Einen grossen Werth behält e bei 0,01 mm, sinkt aber, wie oben bemerkt ist, bei äusserst niedrigen Drucken (0,0009 mm) auf einen sehr kleinen Werth und geht also durch ein zweites Maximum (bei ungefähr 0,01 mm).

Bei den Combinationen $A.2$ und $A.3$ kann man (mög-

licherweise wegen der Kleinigkeit der Ausschläge) das erste Maximum nicht beobachten. Der Ausschlag scheint annähernd constant von 2, resp. 1 mm bis zu 0,06 mm zu sein und steigt nachher sehr stark, um wieder bei äusserst niederen Drucken verschwindend zu werden. Das Maximum liegt auch hier bei etwa 0,01 mm und ist für *A*. 3 sehr deutlich.

Zu bemerken ist auch, dass sowohl bei der Kathoden-, wie bei der Anodenwirkung ein Wachsen des Primärstromes im Verhältniss $1:n$ $(n > 1)$ bei sehr niederen Drucken zugleich ein Steigen des Secundärstromes in demselben Verhältniss bedingt, bei mittleren Drucken aber eine Zunahme in einem Verhältniss $1:m$, wo $m < n$ ist. Dadurch werden, bei Vergrösserung des Primärstromes, die i-Werthe des Secundärstromes für kleine Drucke mehr steigen, als die i-Werthe für grosse Drucke. Demgemäss wird sich das Maximum, welches bei niederen Drucken sowohl die Kathoden-, wie die Anodenwirkung besitzt, durch Vergrösserung des Primärstromes zu den kleinen Drucken hin verschieben.

In der Fig. 3 habe ich graphisch die Werthe der Ausschläge für $e = 40$ und $H = 2$ in ihrer Abhängigkeit vom Druck dargestellt. (Vgl. unten: Erklärung zu den Figuren.)

8. Theoretische Andeutungen.

In einer Arbeit über das Leitungsvermögen der Electrolyte[1]) habe ich den einfachen Schluss gezogen, dass nach den von der Clausius-Williamson'schen Hypothese geforderten relativ freien Bewegung der Ionen im Inneren eines Electrolyten immer geschlossene electrische Ströme (Kreisströme) verlaufen müssen. Eine Bewegung der Electricität wird aber, wenn sie sich periodisch wiederholt, nach den Forderungen der Maxwell'schen oder Edlund'schen Theorie der Electricität eine Lichterscheinung hervorrufen. Und umgekehrt, wenn ein Lichtstrahl auf einen Körper fällt, der unter gewissen Bedingungen electrolytisch leitend sein kann, so kön-

---

1) S. Arrhenius, Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 8. Nr. 13—14. Theil 2. p. 6. 1884.

nen unter Umständen die Ionen dieses Körpers in Schwingungen umeinander versetzt werden, und dadurch die electrolytischen Eigenschaften dieses Körpers zunehmen. Von dieser Ansicht ausgehend, habe ich sowohl die oben beschriebenen wie auch andere Versuche ausgeführt. Für einige einfache Fälle, wo der bestrahlte Körper ein Electrolyt ist, nämlich für die Haloïdsalze des Silbers, habe ich schon experimentell ein sehr grosses Wachsen des Leitungsvermögens bei Bestrahlung nachgewiesen.[1]) Wenn man diese Erklärung auf unsere oben berichteten Versuche verwenden will, so ist es das einfachste, mit Schuster[2]) anzunehmen, dass die Luft (oder überhaupt ein Gas) electrolytisch leitet. Unter gewöhnlichen Umständen wäre aber die Luft, praktisch genommen, ein vollkommener Nichtleiter. Bei der Bestrahlung der Luftmolecüle mit geeigneten Lichtarten (ultraviolettem Licht) werden die Ionen dieser Molecüle in Schwingungen versetzt, welche der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht zukommen. Diese Schwingungen der Ionen sind die ausreichende und nöthige Bedingung dafür, dass die Luftmolecüle electrolytisch (activ) auftreten.

Factisch hat auch Hertz[3]) in der allerletzten Zeit gefunden, dass Luft bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen besser leitend wird, als im gewöhnlichen Zustande. Eine anscheinend eigenthümliche Ausnahme findet freilich statt, indem der ultraviolette Theil des Sonnenlichtes keine solche Wirkung ausübt. Dies lässt sich jedoch sehr leicht dadurch erklären, dass die wirksamen Strahlen absorbirt werden. Danach dürfte es ganz naturgemäss erscheinen, dass Licht, welches das Luftmeer der Atmosphäre passirt hat, keinen merkbaren Theil von auf die Luft wirkenden Strahlen mehr enthält.

Wie ich schon bemerkt habe, theilt das Kathodenlicht in vielen Hinsichten die Eigenschaften des sehr stark brechbaren

---

1) S. Arrhenius, Wien. Ber. **96.** Abth. 2. p. 831. 1887.

2) Schuster, Proc. Roy. Soc. **37.** p. 317. 1884; Wied. Ann. **24.** p. 74. 1885.

3) Hertz, Berl. Ber. Jahrg. 1887. p. 487 u. Wied. Ann. **31.** p. 983. 1887.

Lichtes, indem es ein äusserst kräftiges Mittel zur Hervorrufung von Phosphorescenz ist. Ausserdem deuten mehrere andere Umstände darauf hin, dass das Kathodenlicht aus transversal auf der Fortpflanzungsrichtung gerichteten Wellen besteht, wie E. Wiedemann[1]) aus sorgfältigen Untersuchungen abgeleitet hat. Aber auch an anderen Stellen eines evacuirten Rohres als vor der Kathode entsteht ein phosphorescirendes Licht der Luft. So z. B. ist es wohl bekannt, dass bei niederen Drucken Rohrtheile, die mehrere Meter von der Entladungsstelle entfernt liegen, und die in beliebiger Weise gekrümmt sein können, von einem dem Lichte vor der Anode ähnlichen phosphorescirenden Schein erfüllt sind. Mit einer ähnlichen Erscheinung stelle ich die oben beschriebene Anodenwirkung und die Kathodenwirkung bei höheren Drucken zusammen. Diese Wirkungen verbreiten sich nämlich nach § 3 ungefähr gleichartig in allen Richtungen, wie es mit der letztgenannten Lichterscheinung der Fall ist. Dieser Einwirkung sind wohl auch die von Schuster[2]) studirten Erscheinungen zuzuschreiben, denn die Einwirkung muss sich in seinen Versuchen um eine Ecke herum verbreiten. Wir haben auch oben gesehen, dass bei hohen Drucken (bis zu 1,2 mm) die Einwirkung in der Nähe der Anode grösser ist, als in der Nähe der Kathode, und damit stimmt auch die Beobachtung von Schuster (der hauptsächlich bei höheren Drucken gearbeitet hat, der niedrigste von ihm verwendete Druck war 0,5 mm), dass die Stärke des Secundärstroms grösser war, wenn der nächstliegende Pol des Primärstroms positiv war. Bei niedereren Drucken verbreitet sich aber die Kathodenwirkung nur in der Richtung der Normalen der Kathodenplatte, ganz wie das Kathodenlicht selbst (vgl. § 3). Eine andere Eigenthümlichkeit ist, dass bei niederen Drucken die Stärke des Secundärstromes nicht um so grösser wird, je näher man der Kathode kommt (§ 6). Bei Drucken unter 0,01 mm ist der Ausschlag für $K.2$ grösser als für $K.1$ (Tab. 20). Parallel damit geht die Er-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 756. 1883.
2) Schuster, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 371. 1887.

scheinung, dass der dunkle Raum vor der Kathode bei etwa 0,01 mm Druck die Electroden c, c' erreicht und nachher sich noch weiter hinaus verbreitet (vgl. § 3). Es dürfte wohl also kaum zweifelhaft sein, dass das fluorescirende Licht des Gases und sein Leitungsvermögen im grossen und ganzen dieselben Aenderungen erleiden, was leicht zu verstehen ist, wenn man annimmt, dass die beiden Eigenschaften in der Beweglichkeit der Ionen begründet sind. Schuster ist der Ansicht, dass die nach seiner Hypothese in der Nähe der Kathode des Primärstromes dissociirten Molecüle zur Bahn des secundären Stromes hinüberdiffundiren und in dieser Weise das Leitungsvermögen der Luft verursachen. Gegen diese Erklärung dürfte man einwenden, dass nach derselben wohl immer die Kathodenwirkung grösser als die Anodenwirkung sein würde, was bei höheren Drucken (über 1 mm) nicht der Fall ist (auch nach Schuster's Beobachtungen). Weiter müsste auch die Einwirkung um so grösser sein, je näher der Secundärstrom zur Kathode käme, was, wie oben gesagt, für die Kathodenwirkung bei sehr niederen Drucken nicht zutrifft. Uebrigens könnte man nach dieser Anschauung in keiner Weise die Hertz'schen Beobachtungen erklären, welche zeigen, dass die Wirkung durch Quarzplatten beinahe ungeschwächt hindurchgeht und von einem Quarzprisma wie ultraviolettes Licht gebrochen wird. Doch will ich hervorheben, dass die leitenden Gasmolecüle in gewissen Beziehungen (aber nicht in allen) sich wahrscheinlich wie dissociirt verhalten, so wie ich dies für electrolytisch leitende Molecüle früher gezeigt habe.[1]) Dies betrifft in erster Linie die Bewegungen der Ionen, so dass die Beobachtungen von Schuster[2]) über die Spectra gut damit übereinstimmen. Man könnte vielleicht gegen unsere Annahme, dass die Gase im phosphorescirenden (beleuchteten) Zustande Electrolyte sind, einwenden, dass bei Electrolyten eine electromotorische Gegenkraft (infolge der an

1) S. Arrhenius, Oefversigt af K. Vet. Akad. Förhandl. Nr. 6. p. 405. 1887.

2) Schuster, Proc. Roy. Soc. **37.** p. 322. 1884.

den Polen ausgeschiedenen Ionen) immer vorkommt. Clark[1]) hat aber nachgewiesen, dass wirkliche Electrolyte, wie $HgCl_2$ und HgJ_2, in geschmolzenem Zustande unter Umständen scheinbar metallisch leiten, weil die Zersetzungsproducte durch ihre grosse Beweglichkeit sich gleich wieder vereinigen. (Dies ist der Thatsache analog, dass man in galvanischen Ketten oft die Wasserstoffpolarisation durch oxydirende Mittel entfernt.) Natürlich muss man bei den Ionen der Gase eine noch viel grössere Beweglichkeit als bei den Ionen des geschmolzenen $HgCl_2$ voraussetzen, und dies erklärt den scheinbaren Widerspruch.

Man kann sich in folgender Weise ein schematisches Bild von dem behandelten Phänomen bilden. Nachdem wir gesehen, dass die bestrahlten Luftmolecüle electrolytisch leiten, wird es das Einfachste sein, das Leitungsvermögen proportional der Anzahl von Molecülen des leitenden Stoffes (d. h. hier dem Druck x) zu setzen, wie man für Electrolyte in äusserster Verdünnung gefunden hat. Weiter ist es auch das Einfachste, die Anzahl von activen Molecülen proportional der Lichtstärke in dem betreffenden Punkte anzunehmen. Sei diese $\varphi(x)$ in der unmittelbaren Nähe des wirkenden Poles, so wird sie im Abstande l von demselben gleich $\varphi(x)e^{-alx}$ sein, wo der Absorptionscoëfficient der Luft für die wirksamen Strahlen ist. Dann würde das Leitungsvermögen λ der vor der Kathode, resp. Anode liegenden Luft annähernd durch folgende Formel dargestellt sein:

$$\lambda = \varphi(x) \,.\, x \,.\, e^{-a \,.\, l \,.\, x}.$$

Diese Function hat offenbar sehr kleine Werthe für grosse x und für äusserst kleine x (x = Luftdruck), da $\varphi(x)$ eine endliche Grösse sein muss. Dies ist, wie wir gefunden haben (§ 6 und 7), auch der Fall mit dem Leitungsvermögen der Luft vor der Kathode, resp. Anode.[2]) Natürlich muss auch (unter der Annahme, dass $\varphi(x)$ nicht allzu stark veränderlich ist), λ bei einem gewissen Druck ein Maximum besitzen. Wenn die Function $\varphi(x)$ constant wäre, so würde dieses Maxi-

1) Clark, Phil. Mag. **20.** p. 37. 1885.

2) Eine gewisse Analogie bieten die Electrolyten, die bei einer gewissen Concentration ein Maximum des Leitungsvermögens besitzen.

mum liegen bei einem Luftdruck x, der bestimmt wäre durch die Gleichung:

$$e^{-alx} = alxe^{-alx} . x = \frac{1}{a.l}$$

oder mit Worten, das Maximum würde bei um so niedererem Druck liegen, je ferner (l) von dem wirksamen Pol die Bahn des Secundärstromes die Luft hindurchsetzt. Dies trifft auch ein, wenn der wirksame Pol Kathode ist; das Maximum für $K.1$ liegt bei etwa 0,35 mm, dasjenige für $K.2$ etwa bei 0,015 mm und für $K.3$ erst bei etwa 0,009 mm. Wenn der wirksame Pol Anode ist, so kann man die Lage des Maximums nicht mit genügender Genauigkeit aus den früheren Zahlen feststellen, um die Richtigkeit des Schlusses zu controliren. Das Maximum liegt für beide $A.1$, $A.2$ und $A.3$ in der Nähe von 0,01 mm.

Natürlich will ich mit den obigen Deductionen nur zeigen, dass die Thatsachen sich einigermassen den genannten Anschauungen anpassen. Um eine Relation zwischen λ, l und x festzustellen, sind sehr viel ausgedehntere und eingehendere Untersuchungen auszuführen.

Wie ich schon zu zeigen gesucht habe, gehen von den beiden Polen (des Primärstromes), wo ein electrischer Strom in verdünnte Luft ein- und austritt, Wirkungen aus, wodurch der Zustand der in der Nähe der Pole liegenden Luft verändert wird. Es verhält sich, als ob ein solcher Pol der Sitz von electrischen Störungen wäre, deren Energie (durch den Lichtäther) mittelst Strahlung oder Wirkungen von Molecül zu Molecül auf die bestrahlten (im Weg liegenden) Luftmolecüle übertragen würde. Der dadurch entstandene Verlust an Energie an den Polen muss natürlich ersetzt werden, und zwar kann man sich die Sache nicht wohl anders denken, als dass die verlorene Energie von dem (primären) Strom ersetzt wird. Dies hat natürlich zur Folge, dass sich electromotorische Gegenkräfte auf den Polen ausbilden. Dass dies mit der Erfahrung gut übereinstimmt, ist von **Edlund**[1]) bei mehreren Gelegenheiten nachgewiesen.

1) Edlund, K. Vet. Akad. Handl. **19.** Nr. 2. p. 17. 1881; **20.** Nr. 1. p. 20. 1882; Wied. Ann. **15.** p. 165. 1882; **28.** p. 560. 1886.

Nach den im Vorigen angenommenen Anschauungen kann auch kein Strom durch Luft hindurchgehen, ohne dass diese electromotorischen Kräfte die Luft gleichzeitig leitend machen. Ganz anders ist das Verhältniss, wenn die Luft schon durch die Arbeit eines (primären) Stromes in leitenden Zustand versetzt ist. Dann genügt die geringste electromotorische Kraft (experimentell für $^1/_{20}$ Daniell nachgewiesen), um einen (secundären) Strom hervorzurufen. Die von Schuster vorläufig mitgetheilten Erfahrungen stimmen sowohl in diesem, wie in anderen hauptsächlichen Punkten mit den oben gefundenen Thatsachen überein.

Ich habe hier hervorheben wollen, dass Leuchten und Leitungsvermögen eines Gases auf das innigste zusammengeknüpft sind, indem diese beiden Eigenschaften nur als verschiedene Manifestationen desselben Zustandes (die relativ freie Beweglichkeit der Ionen) angesehen werden können. Nach Beobachtungen von Hittorf[1]) und Siemens[2]) leuchtet gewöhnliche Luft nicht, wenn man sie selbst sehr stark erhitzt. (Natürlich sei damit nicht geläugnet, dass die Luft bei Temperaturen, die nicht mit diesen Hülfsquellen zu erreichen sind, sowohl leuchtet, als auch electrisch leitet.) Ich habe mich selbst davon überzeugt, dass gewöhnliche Luft bei Rothglühhitze kein merkbares Leitungsvermögen besitzt. Dagegen leitet die bei niederem Drucke phosphorescirende Luft bei viel niedrigeren Temperaturen[3]), wie ich oben gezeigt habe. Eine nicht leuchtende Bunsenflamme hat ein kaum merkbares Leitungsvermögen; sobald man aber einen Glasstab oder noch besser ein (Kalium-) Salz in die Flamme hineinbringt, wird sie stark leuchtend und gut leitend.[4]) Alle bisher bekannten Thatsachen scheinen gut mit dieser Anschauung übereinzustimmen.

In einer folgenden Abhandlung werde ich zeigen, dass

1) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 587. 1879.

2) Siemens, Wied. Ann. **18.** p. 311. 1883.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 500. 1878; **6.** p. 298. 1879. Hittorf, l. c. p. 577.

4) Hittorf, l. c. p. 603.

die oben eingeführten Anschauungen in voller Uebereinstimmung mit den Thatsachen der kosmischen Physik stehen.

Erklärung zu den Figuren.

Fig. 1 stellt die Versuchsanordnung (vgl. p. 547) dar.

Fig. 2 gibt die Beziehung zwischen der Stärke (i) des secundären Stromes und der electromotorischen Kraft (e). (Die Stärke des Primärstromes ist immer $= 1540 \cdot 10^{-8}$ gesetzt.) Als Abscisse ist i (in 10^{-8} Amp.), als Ordinate e (in Volts) genommen. Die Curven gelten für $K.1$ bei 0,41, 0,058 und 0,01 mm, für $K.2$ bei 0,008 mm, für $K.3$ bei 0,01 mm und für $A.1$ bei 7,4 und 0,022 mm. Die punktirten Curven gelten wie in der nächsten Figur für A-Combinationen, die ausgezogenen für K-Combinationen.

Fig. 3 gibt die Abhängigkeit zwischen der Stärke (i) des secundären Stromes und dem Luftdruck (entsprechend den Tabellen der Paragraphen 6 und 7). Die Intensität des Primärstromes ist überall $= 1540 \cdot 10^{-8}$ Amp., die electromotorische Kraft des secundären Stromes überall $= 40$ Volts. Die Curven geben also ein annähernd richtiges Bild des Leitungsvermögens von phosphorescirender Luft bei verschiedenen Drucken. Als Ordinate ist i (in 10^{-8} Amp.) genommen, als Abscissen die Logarithmen des Druckes in Millimetern, denn es zeigte sich, dass man in keiner anderen einfachen Weise die interessantesten Theile der Curven genügend deutlich (ohne mehrere Meter Papier zu verwenden) erhalten konnte. Neben der Abscissenaxe sind der Deutlichkeit wegen die Werthe der angewandten Drucke verzeichnet.

Upsala, im September 1887.

III. *Ueber den Widerstand dünner Metallplatten; von Rudolf Krüger.*

(Aus den Nachr. d. k. Göttinger Ges. d. Wiss. vom 29. Juni 1887 für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 4—6.)

Die Widerstände, welche sich der Ausbreitung des galvanischen Stromes in leitenden Platten entgegensetzen, sind verhältnissmässig selten Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. In der That ist auch die einfacher ausführbare Bestimmung der isoelectrischen Curven im wesentlichen hinreichend, um die für die Ausbreitung des

Stromes in leitenden Flächen aufgestellten Gesetze als richtig zu bestätigen. Dagegen bieten Widerstandsbestimmungen dünner leitender Schichten ein besonderes Interesse deshalb, weil sie einen Schluss auf die grössere oder geringere Homogenität derselben gestatten. In dieser Absicht habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Riecke die Widerstände von Aluminium-, Silber- und Goldblatt untersucht und erlaube mir im Folgenden die Resultate dieser Untersuchung mitzutheilen.

Die Gestalt der Platten war eine quadratische von etwa 86 mm Seitenlänge. Um einen möglichst scharf begrenzten Rand zu erhalten, wurden für Aluminium und Silber aus einer etwas grösseren quadratischen Platte von 100 mm Seitenlänge die Formen von den gesuchten Dimensionen herausgeschnitten und auf diese Weise die ausgefransten Ränder entfernt. Das Gold gelangte ohne Umwandlung zur Untersuchung, weil Quadrate mit mehr als 85 mm Seitenlänge nicht geliefert werden konnten; es muss jedoch hierbei bemerkt werden, dass die Ränder an und für sich weniger Unregelmässigkeiten zeigten und weiter nur die besten Flächen ausgewählt wurden. Die Zuleitung des Stromes fand an einer Ecke des Quadrates statt, und die Ableitung an der diagonal gegenüberliegenden Ecke; ist dann das Potential in irgend einem Punkte P_1 der Fläche gleich V_1, und an einem zweiten Punkte P_2 entsprechend gleich V_2, so ist der Widerstand, welchen die von den beiden durch P_1 und P_2 gehenden Niveaucurven und von der Begrenzung gebildete Fläche dem Strom darbietet, gegeben durch den Ausdruck:

$$w = \frac{V_1 - V_2}{i},$$

worin i die Intensität des Stromes bezeichnet, welcher durch die Electrode in die Fläche eintritt. Weil in den Potentialausdrücken im Zähler die Grösse i als Factor auftritt, ist der Widerstand w in der That durch einen von i unabhängigen Ausdruck gegeben, welcher von den Dimensionen der Platte, der Lage der Punkte P_1 und P_2 und der specifischen Leitungsfähigkeit abhängt. Ist w durch Beobachtung be-

stimmt, so kann demnach die specifische Leitungsfähigkeit berechnet werden.

Die Platten stammen aus der Bronzefarbenfabrik des Hrn. W. Ehrmann in Fürth und erwiesen sich bei der chemischen Analyse als ziemlich rein. Das Silber hatte durchaus keine Beimengungen, während im Aluminium eine Spur Eisen und im Golde eine Spur Kupfer nachgewiesen wurde. Die Quantität der Verunreinigungen war aber in beiden Fällen zu klein, als dass sie gemessen werden konnte; schätzungsweise wurde auf allerhöchstens $^1/_{10}$ Procent geschlossen.

Die Widerstandsmessungen wurden nach einer von Hrn. Prof. Riecke angegebenen Modification der von Matthiessen und Hockin benutzten Brückenmethode ausgeführt; bei derselben wird die Einführung eines besonderen Vergleichswiderstandes dadurch umgangen, dass die Stromstärken in den beiden durch den Brückendraht verbundenen Zweigen der Wheatstone'schen Combination gleich gross gemacht werden. Die in Fig. 4 schematisch dargestellte Drahtcombination enthielt als Messdraht $A\alpha\beta B$ eine vertical ausgespannte Neusilbersaite, welche in dem von Hrn. Dr. H. Meyer[1]) zu Widerstandsmessungen umgeformten und früher beschriebenen Weber'schen Monochord befestigt war. Das Instrument gelangt, abgesehen von je einer Klemmschraube, welche an den Messingbacken A und B hinzugefügt wurden, ohne Veränderungen zur Benutzung. In dem Stromzweige $A\alpha'\beta'B$ war neben dem von A ausgehenden dicken kupfernen Leitungsdraht und der Metallplatte eine Unterbrechungsstelle angebracht, welche zur Ein-, resp. Ausschaltung einer beliebigen Drahtlänge diente, um die Gleichheit der Widerstände in den beiden Zweigen $A\alpha\beta B$ und $A\alpha'\beta'B$ herzustellen. Die Methode, nach welcher die Gleichheit der Widerstände bestimmt wurde, war wiederum die Wheatstone'sche Drahtcombination, und zwar wurde dabei in folgender Weise verfahren. Der vom Commutator kommende Leitungsdraht wurde aus der Backe B gelöst und zum Ver-

1) H. Meyer, Wied. Ann. **22.** p. 460. 1884.

zweigungspunkt zweier Siemens'scher Normaleinheiten geführt. Von den Quecksilbernäpfen, in welche die freien Enden der Einheiten einmündeten, gingen einerseits die Galvanometerdrähte ab, andererseits je ein dicker Kupferbügel zu der Backe B und zu dem Ende des aus B gelösten Leitungsdrahtes des Zweiges $A\alpha'\beta'B$. In der Backe A vereinigten sich die beiden Zweige und kehrten durch den Leitungsdraht zum Commutator zurück. Nachdem die Abgleichung erzielt war, wurde die frühere Verbindung wieder hergestellt und diejenigen Punkte $\alpha, \beta, \ldots$ auf dem Messdrahte bestimmt, in denen dieselbe electrische Spannung herrschte, als in den auf der Metallplatte fixirten Punkten $\alpha', \beta', \ldots$. Zur Abgleichung der Widerstände sowohl, als zur Bestimmung der Punkte gleichen Potentials wurde eine empfindliche Wiedemann'sche Spiegelbussole mit grossem Widerstande benutzt. Wie man sieht, liegen die Punkte $\alpha, \beta, \ldots$ auf dem Messdrahte um so weiter voneinander entfernt, je kleiner die Differenz ist zwischen dem Widerstande im Neusilberdraht und dem Widerstande, welchen die Metallplatte im Stromzweige $A\alpha'\beta'B$ darbietet. Bei der Verschiedenheit der untersuchten Materialien konnte dieses günstige Verhältniss nur bis zu einem gewissen Grade hergestellt werden; bei den Goldblättchen, welche einen bedeutend grösseren Widerstand aufweisen, als die gleich grossen Aluminium- und Silberplatten, war es nothwendig, den Draht mit einem dünneren zu vertauschen. Umgekehrt erforderten die Stanniolplatten einen stärkeren Draht. Was die Untersuchungen über das calibrische Verhalten der Neusilberdrähte anbetrifft, welche in derselben Weise angestellt wurden, wie sie in der oben genannten Abhandlung des Hrn. Dr. H. Meyer[1]) beschrieben sind, so kann auch hier nur die grosse Homogenität solcher Neusilberdrähte constatirt werden; selbst bei ganz dünnem Draht, wie er bei den Goldblättchen zur Verwendung gelangte, war es bei einiger Sorgfalt beim Ausziehen möglich, calibrische Saiten zu erhalten.

Von den beiden Quecksilbernäpfchen, in welche die von

1) H. Meyer, Wied. Ann. 22. p. 460. 1884.

A und *B* (Fig. 5) kommenden Leitungsdrähte einmündeten, gingen zwei U-förmig gebogene Kupferelectroden *E* und *E'* aus; dieselben liefen unten in eine Spitze aus und wurden mittelst Federung gegen die Metallplatte gedrückt. Die Hülsen *H* und *H'*, welche die Federn enthielten, waren parallel mit der Fläche der Metallplatte verschiebbar, sodass die Electroden leicht über die Platte hin fortgeführt werden konnten. Die Electroden wurden stets in zwei diagonal gegenüberliegenden Eckpunkten der Metallblättchen aufgesetzt; letztere lagen auf einer matt geschliffenen Glasscheibe, und waren gegen äussere Einflüsse durch eine quadratische Spiegelglasplatte von 85 mm Seitenlänge geschützt. Um den Zuleitungsdrähten *E* und *E'* Raum zu geben, waren zwei diagonal gegenüberliegende Ecken dieser Spiegelglasplatte abgeschliffen; ausserdem waren zwei dünne Glimmerstreifen auf der unteren Seite dieser Scheibe in unmittelbarer Nähe der abgestumpften Ecken festgeklebt, um die directe Berührung der Metallplatte und der glatten Glasdecke und ein damit verbundenes Unbrauchbarwerden für weitere Untersuchungen zu verhindern. Auf der zwischen den abgestumpften Ecken gezogenen Diagonale war die Glasdecke an sechs zu den Ecken symmetrisch gelegenen Punkten durchbohrt; der Abstand der Punkte voneinander betrug 12 mm. Ueber den Durchbohrungen waren Metallhülsen *q* angebracht, welche sechs U-förmig gebogenen Electroden Führung gaben. Diese Electroden *r* gingen durch die Glasscheibe hindurch und berührten die Metallplatte mit einer Spitze; durch Belastung mit einem Bleigewicht *p* wurde ein sicherer Contact hergestellt; auf der anderen Seite endigten die Electroden in sechs Quecksilbernäpfchen *s*, von denen aus dann die weitere Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt wurde. Die Orientirung der Glasplatte und der von derselben getragenen Electroden geschah in der Weise, dass die Flächen des Metallblättchens und der Glasplatte zu vollkommener Deckung gebracht wurden.

Aus den quadratischen Aluminium- und Silberblättchen wurden je zwei rechteckige Platten ausgeschnitten, deren Länge gleich 86,3 mm, deren Breite gleich 29,2 mm war;

der dritte schmalere Streifen wurde nicht zur Untersuchung herangezogen. Die Zuleitungselectroden berührten auch hier die Metallplatte in zwei diagonal gegenüberliegenden Eckpunkten. Die schützende Glasdecke hatte Seitenlängen von 86,3 und 29,2 mm; sie war, abgesehen von der Form und der Anzahl der Punkte, an denen die Spannung beobachtet wurde, in derselben Weise hergerichtet, wie es bei der quadratischen Gestalt soeben ausführlich beschrieben ist; statt der sechs Punkte dort waren hier nur vier Durchbohrungen ebenfalls symmetrisch zu den Ecken und im gegenseitigen Abstand von 12 mm auf der die Zuleitungselectroden verbindenden Diagonale angebracht. Bei dem Goldblatt wurde von einer Zerlegung in Rechtecke Abstand genommen.

Der Versuch, das specifische Gewicht der untersuchten Metallblättchen zu bestimmen, führte zu keinem Resultate; die Dicke s der Platten konnte infolge dessen nur annäherungsweise aus dem absoluten Gewicht unter Zugrundelegung folgender Werthe für die specifischen Gewichte berechnet werden; woraus sich die folgenden Dicken d ergaben.

	Aluminium	Silber	Gold
s	2,6	10,4	19,3
$10^5 d$	47	18	9 mm.

Um einen Maassstab für die Brauchbarkeit der zur Widerstandsmessung angewandten Methode zu erhalten, wurde der Widerstand von drei kreisförmigen Stanniolscheiben nach dieser und nach der von G. Kirchhoff[1]) gegebenen Methode untersucht. Die Zuleitungselectroden waren in zwei diametral gegenüberliegenden Punkten des Randes so angelöthet, dass der Mittelpunkt des kreisförmigen Electrodenquerschnitts in den Rand fiel. Die Punkte, in denen die Spannung beobachtet wurde, lagen auf dem die Electroden verbindenden Durchmesser. Bei diesen Versuchen war keine Glasdecke mit Durchbohrungen vorhanden, sondern die U-förmig gebogenen Kupferelectroden wurden durch Federn direct gegen die Stanniolscheiben gedrückt. Die Werthe λ der Leitungsfähigkeiten sind hier wie im Folgenden auf Queck-

1) G. Kirchhoff, Berl. Ber. 1880. p. 601.

silber bei 0 Grad gleich 1 bezogen; die den Leitungsfähigkeiten hinzugefügten Klammergrössen bezeichnen die Temperaturen, bei denen die Versuche angestellt sind.

	Durchmesser	Dicke	Leitungsfähigkeit λ Kirchhoff	Leitungsfähigkeit λ neue Methode
Scheibe I	199,22 mm	0,041 mm	8,1466 ($t = 15,3^0$)	8,1304 ($t = 15,8^0$)
" II	206,44 "	0,013 "	8,2826 ($t = 14,6$)	8,2660 ($t = 15,0$)
" III	196,20 "	0,039 "	7,0808 ($t = 14,0^0$)	6,8388 ($t = 13,2^0$)

	mittlerer Fehler des Resultates Kirchhoff	mittlerer Fehler des Resultates neue Methode	Zahl der Beobachtungen Kirchhoff	Zahl der Beobachtungen neue Methode
Scheibe I	0,01277	0,00895	22	10
" II	0,03480	0,02266	12	12
" III	0,01150	0,03298	5	5

Eine Vergleichung der mittleren Fehler ergibt, dass die hier zur Anwendung gebrachte Methode vollkommen brauchbare Resultate liefert. Die gefundenen Werthe der Leitungsfähigkeit stimmen auch mit den Resultaten anderer Beobachter vollkommen überein; nach älteren Bestimmungen an käuflichen Metallen findet:

	Lenz[1])	E. Becquerel[1])	Matthiessen[1])
$\lambda =$	6,65	8,06	7,02

Die neueren Untersuchungen ergeben für die Leitungsfähigkeit des reinen Zinns:

nach Matthiessen[2]) $\lambda = 7,56$, nach Benoist[3]) $\lambda = 8,23$.

Für den Fall der Stromverbreitung in einem Rechteck, in welchem beliebig viele Einströmungspunkte liegen, ist das Potential V durch den reellen Bestandtheil einer doppelt periodischen Function $U = V + Wi$ gegeben; der imaginäre Bestandtheil dieser Function gleich einer Constanten gesetzt, gibt die Gleichungen der Strömungscurven. Weil es sich im Folgenden nur um Potentialdifferenzen handelt, werden die additiv in dem Potentialausdrucke auftretenden Constanten nicht berücksichtigt werden; ausserdem wird die Anzahl der Einströmungspunkte auf zwei beschränkt und vorausgesetzt, dass die Intensität des Stromes im Schliessungskreise gleich $+1$ ist.

1) Wiedemann, Electricität. 1. p. 503. 1882.
2) Wiedemann, l. c. p. 508.
3) Wiedemann, l. c. p. 525.

Für das Potential ergeben sich folgende Endwerthe, und zwar für den Punkt mit den Coordinaten uv im Falle einer rechteckigen Platte:

$$V = -\frac{1}{\pi\lambda\delta}\log\frac{\sigma^2 u\,\sigma_2{}^2 vi - \sigma_2{}^2 u\,\sigma^2 vi}{\sigma_2{}^2 u\,\sigma_2{}^2 vi - (e_2 - e_3)(e_2 - e_1)\,\sigma^2 u\,\sigma^2 vi}.$$

Für den speciellen Fall des Quadrates vereinfacht sich diese Formel auf:

$$V' = -\frac{1}{\pi\lambda\delta}\log\frac{2\,\sigma^2 u\,\sigma_2{}^2 u}{\sigma_2{}^4 u - e_1{}^2\sigma^4 u}.$$

Der Leitungswiderstand, welcher dem Strom durch diejenige Fläche entgegengesetzt wird, welche durch die den Punkten u_1 und u_2 zugehörenden Niveaucurven und durch den Rand des Quadrates begrenzt wird, ist:

$$w = \frac{1}{\pi\lambda\delta}\log\frac{\vartheta_1{}^2(u_2)\,\vartheta_3{}^2(u_2)}{\vartheta_3{}^4(u_2) - \vartheta_1{}^4(u_2)}\;\frac{\vartheta_3{}^4(u_1) - \vartheta_1{}^4(u_1)}{\vartheta_1{}^2(u_1)\,\vartheta_3{}^2(u_1)}.$$

Um die Beobachtungsart zu erläutern, möge ein Protocoll für ein Quadrat folgen. Die mit α bezeichnete Grösse ist der Widerstand des Messdrahtes für eine Länge von 1000 mm; die Lage der Punkte gleichen Potentials auf dem Messdrahte und auf der Metallplatte ergeben die mit l und p bezeichneten Columnen; die Zahlen δ der ersten Columne geben die Stellung des beweglichen Schlittens gegen das feste, mit einer Millimetertheilung versehene Gestell des Monochords, während die mit Hülfe eines Kathetometers gewonnenen Zahlen der zweiten Columne den gegenseitigen Abstand der Punkte $P_1\,P_2\,\ldots$ voneinander und auch von den Zuleitungselectroden angeben; letztere sind in der Tabelle mit 0 und 10 bezeichnet.

Aluminium. Quadrat A. $\alpha = 1{,}3511$ Siemens.

Temp. 20,1° C.

	l										
Punkt	1.	2.	3.	4.	5.	6.	5.	4.	3.	2.	
	789,8	809,8	826,4	841,9	860,6	888,0	860,4	841,9	826,2	809,9	
Punkt	1.	2.	3.	4.	5.	6.	5.	4.	3.	2.	1.
	789,9	809,9	826,4	842,0	860,7	888,0	860,5	841,9	826,3	809,8	789,8

Temp. 20,2° C.

	p							
Punkt	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	10.
	661,90	692,75	704,55	716,56	728,60	740,55	752,54	783,48
	661,90	692,75	704,54	716,56	728,60	740,55	752,55.	

Die Seitenlänge des Quadrates betrug $a = 86{,}373$ mm.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Beobachtungen für die Aluminiumblättchen zusammengestellt. Die mit Quadrat I bezeichnete Platte war als bestes Exemplar einem Buche entnommen, welches ausschliesslich Platten von der erforderlichen Grösse enthielt; die späteren Quadrate II, IV und Δ wurden, wie schon erwähnt, aus grösseren Flächen von 100 mm Seitenlänge herausgeschnitten. Durch Zusammenfassen je zweier der 6 Punkte des Quadrates und der 4 Punkte des Rechteckes ergeben sich 15, resp. 6 Werthe für das Product $\lambda\delta$; die den einzelnen Grössen vorgesetzten Klammern ergeben die Combination, aus welcher der betreffende Werth hervorgegangen ist.

Aluminium.

	Quadrat I	Quadrat II	Quadrat IV	Quadrat Δ
(1,2)	$\lambda\delta$ = 10,83179	$\lambda\delta$ = 7,52806	$\lambda\delta$ = 8,81919	$\lambda\delta$ = 7,93046
(1,3)	11,01967	8,13011	9,01133	7,95000
(1,4)	11,12113	8,25324	8,90089	7,92019
(1,5)	11,15652	8,26230	8,83946	7,66352
(1,6)	10,82605	8,54044	8,33160	7,13568
(2,3)	11,25675	9,01193	9,25622	7,97373
(2,4)	11,31384	8,79207	8,95355	7,91379
(2,5)	11,29825	8,61236	8,84797	7,55822
(2,6)	10,82213	8,89358	8,19621	6,93229
(3,4)	11,37772	8,56566	8,64383	7,85050
(3,5)	11,32020	8,41953	8,64744	7,35829
(3,6)	10,69211	8,85658	7,90091	6,65421
(4,5)	11,26862	8,29064	8,65077	6,94613
(4,6)	10,43407	8,98339	7,62300	6,24920
(5,6)	9,83066	9,66042	6,92277	5,77620
Mittel	$\lambda\delta$ = 10,97130	$\lambda\delta$ = 8,58669	$\lambda\delta$ = 8,50301	$\lambda\delta$ = 7,32083

	Rechteck II_a	Rechteck IV_a	Rechteck Δ_a
(1,2)	$\lambda\delta$ = 9,33372	$\lambda\delta$ = 7,90383	$\lambda\delta$ = 5,72662
(1,3)	9,64212	8,33920	6,16306
(1,4)	9,58457	8,64439	6,12196
(2,3)	9,99195	8,83918	6,69548
(2,4)	9,72016	8,86941	6,34705
(3,4)	9,47277	9,32007	6,04209
Mittel	$\lambda\delta$ = 9,62422	$\lambda\delta$ = 8,65268	$\lambda\delta$ = 6,18271

	Rechteck II_b	Rechteck IV_b	Rechteck Δ_b
(1,2)	$\lambda\delta$ = 11,29247	$\lambda\delta$ = 7,58346	$\lambda\delta$ = 8,05278
(1,3)	10,83145	7,66092	8,68066
(1,4)	10,47154	7,94044	8,91640
(2,3)	10,38964	7,74377	9,44248
(2,4)	10,09517	8,13783	9,43321
(3,4)	9,82508	8,55956	9,42418
Mittel	$\lambda\delta$ = 10,48423	$\lambda\delta$ = 7,93766	$\lambda\delta$ = 8,99162

Im Mittel ergeben sich aus den verschiedenen Beobachtungen die folgenden Werthe:

Aluminium:

		Leitungsfähigkeit	Dicke mm	Gew. d. quad. Platte	wahrsch. Fehler d. Result.		Temp.
Quadrat	I	23,07	0,000 475 5	8,970 mg	0,15384	(0,7%)	17,0° C.
"	II	17,62	0,000 487 4	9,109 "	0,17517	(1,0 ")	19,2
"	IV	17,89	0,000 475 4	9,038 "	0,22623	(1,3 ")	21,4
"	Δ	16,02	0,000 456 9	8,863 "	0,26299	(1,6 ")	20,1
Rechteck	II_a	19,75	0,000 487 4		0,12724	(0,7 ")	18,9
"	II_b	21,51			0,29559	(1,4 ")	19,7
"	IV_a	18,20	0,000 475 4		0,28212	(1,6 ")	21,7
"	IV_b	16,70			0,21125	(1,2 ")	22,1
"	$Δ_a$	13,53	0,000 146 9		0,19470	(1,4 ")	20,9
"	$Δ_b$	19,68			0,33802	(1,7 ")	20,4

Die Abhängigkeit des specifischen Widerstandes für reines, weiches Aluminium von der Temperatur lässt sich durch die Formel:

$$r_t = r_0 (1 + 0{,}003\,876\,t - 0{,}000\,001\,320\,t^2)$$

darstellen[1]); die Leitungsfähigkeit des Metalls berechnet sich danach für die Temperatur 20,0°:

$$\lambda = 28{,}628.$$

Dagegen gibt die obige Zusammenstellung im Mittel eine Leitungsfähigkeit von 18. Würde man den Grund für diese Abweichung in einer fehlerhaften Berechnung der Dicke suchen und dementsprechend das specifische Gewicht, welches der Berechnung der Dicke zu Grunde liegt, ändern, so würde man auf einen Werth $s = 4{,}1$ an Stelle von $s = 2{,}6$ geführt werden. Gegen eine Erwärmung der dünnen Metallplatte durch den hindurchgehenden Strom und eine damit verbundene Verminderung der Leitungsfähigkeit sprechen verschiedene Gründe; einerseits wurde der Strom stets nur momentan geschlossen, und andererseits würde sich eine solche Erwärmung durch Verschiebung der Punkte auf dem Messdrahte bemerkbar machen, was aber, wie die oben angeführten Protocolle zeigen, durchaus nicht der Fall ist.

Die entsprechenden Resultate für die Silberblättchen finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

1) Wiedemann, Electricität. 1. p. 524. 1882.

Silber.

	Quadrat II	Quadrat III	Quadrat IV
(1,2)	$\lambda\delta = 8,14284$	$\lambda\delta = 8,52325$	$\lambda\delta = 7,84799$
(1,3)	8,45333	8,76587	7,86445
(1,4)	8,54125	8,85606	7,98455
(1,5)	8,36248	8,96550	8,08805
(1,6)	8,16327	9,00720	8,05607
(2,3)	8,86074	9,07407	7,88438
(2,4)	8,81081	9,07634	8,07279
(2,5)	8,45617	9,16000	8,19247
(2,6)	8,16921	9,15758	8,11986
(3,4)	8,75769	9,07879	8,28847
(3,5)	8,26135	9,20550	8,36523
(3,6)	7,97176	9,18463	8,19969
(4,5)	7,85141	9,32576	8,43894
(4,6)	7,68374	9,22948	8,16290
(5,6)	7,55000	9,15178	7,94652
Mittel	$\lambda\delta = 8,26907$	$\lambda\lambda = 9,05079$	$\lambda\delta = 8,10082$

	Rechteck 2_a	Rechteck III_a	Rechteck IV_a
(1,2)	$\lambda\delta = 9,30796$	$\lambda\delta = 8,87226$	$\lambda\delta = 8,31380$
(1,3)	9,60295	8,95283	8,10728
(1,4)	9,71943	8,90694	7,87053
(2,3)	9,93159	9,03936	7,90611
(2,4)	9,94383	8,92497	7,66273
(3,4)	9,95556	8,81770	7,43807
Mittel	$\lambda\delta = 9,74355$	$\lambda\delta = 8,91901$	$\lambda\delta = 7,88309$

	Rechteck II_b	Rechteck III_b	Rechteck IV_b
(1,2)	$\lambda\delta = 8,27478$	$\lambda\delta = 9,03925$	$\lambda\delta = 9,48128$
(1,3)	8,92999	9,16813	9,22894
(1,4)	8,31404	9,08011	8,96045
(2,3)	8,10517	9,30468	8,98169
(2,4)	8,33457	9,10107	8,71596
(3,4)	8,56785	8,90995	8,47157
Mittel	$\lambda\delta = 8,42107$	$\lambda\delta = 9,10053$	$\lambda\delta = 8,97331$

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich folgende Mittelwerthe für die Leitungsfähigkeit der Silberblättchen.

Silber.

		Leitungsfähigkeit	Dicke mm	Gew. d. quadr. Platte	wahrsch. Fehler. d. Result.	Temp.
Quadrat	II	43,84	0,000 188 6	14,538 mg	0,36553 (0,8%)	23,3° C.
"	III	47,90	0,000 188 9	14,636 "	0,31180 (0,6 ")	23,2
"	IV	45,00	0,000 180 0	13,543 "	0,17322 (0,4 ")	21,8
Rechteck	II_a	51,66	0,000 188 6		0,37540 (0,8 ")	21,9
"	II_b	44,65			0,42349 (1,0 ")	20,5
"	III_a	47,22	0,000 188 9		0,10958 (0,2 ")	23,3
"	III_b	48,18			0,19201 (0,4 ")	21,4
"	IV_a	43,79	0,000 180 0		0,47550 (1,1 ")	20,9
"	IV_b	49,85			0,54800 (1,1 ")	20,7

Die Leitungsfähigkeit des Silbers für die Temperatur t ist, wenn dieselbe bei 0 Grad gleich 100 gesetzt wird, durch folgende Formel[1]) gegeben:

$$\lambda_t = 100 - 0{,}38287\,t + 0{,}000\,984\,8\,t^2.$$

Hiernach ist bei 23,0° $\lambda = 91{,}71$ oder in Quecksilbereinheiten

$$\lambda = 55{,}39.$$

Das specifische Gewicht würde sich hier unter Annahme einer beobachteten Leitungsfähigkeit von $\lambda = 45$ unter denselben Voraussetzungen wie bei dem Aluminium auf $s = 13{,}1$ statt auf $s = 10{,}4$, also auf einen etwa 25 Proc. grösseren Werth stellen.

Die folgende Tabelle enthält schliesslich die Resultate, welche sich bei den Untersuchungen der Goldblättchen ergaben.

Gold.

	Quadrat I	Quadrat II	Quadrat III	Quadrat IV
(1,2)	$\lambda\delta$ = 1,02076	$\lambda\delta$ = 0,97741	$\lambda\delta$ = 1,05469	$\lambda\delta$ = 1,04892
(1,3)	1,04719	1,06623	1,13244	1,05467
(1,4)	1,11606	1,14303	1,17715	1,12488
(1,5)	1,12812	1,16018	1,15871	1,16331
(1,6)	1,08161	1,12743	1,11800	1,12747
(2,3)	1,08052	1,19867	1,24236	1,06172
(2,4)	1,18443	1,27949	1,26920	1,17861
(2,5)	1,17877	1,25759	1,20785	1,21844
(2,6)	1,10046	1,17631	1,13774	1,15263
(3,4)	1,32159	1,37929	1,29969	1,33749
(3,5)	1,23749	1,29035	1,19053	1,31975
(3,6)	1,10695	1,16947	1,10813	1,18468
(4,5)	1,16790	1,21747	1,10411	1,30366
(4,6)	1,03669	1,10043	1,04455	1,13117
(5,6)	0,95084	1,02188	1,00156	1,02262
Mittel	$\lambda\delta$ = 1,11729	$\lambda\delta$ = 1,17101	$\lambda\delta$ = 1,14978	$\lambda\delta$ = 1,16200

Die Zusammenstellung der Mittelwerthe der Leitungsfähigkeit liefert die folgende Tabelle.

Gold.

		Leitungsfähigkeit	Dicke mm	Gew. d. Platte	wahrsch. Fehler d. Result.	Temp.
Quadrat	I	13,01	0,000 085 9	11,998 mg	0,18603 (1,4%)	16,0° C.
„	II	12,30	0,000 095 2	13,235 „	0,19454 (1,6 „)	15,7
„	III	12,46	0,000 091 5	12,757 „	0,15967 (1,3 „)	14,7
„	IV	13,37	0,000 086 9	12,094 „	0,19781 (1,5 „)	16,9

Die Leitungsfähigkeit des harten Goldes ist unter Zu-

1) Wiedemann, Electricität. 1. p. 508. 1882.

grundelegung von λ für Quecksilber bei 0 Grad gleich 1, für die Temperatur 0 gleich 47,07.[1])

Bei der Anwendung der Formel:

$$\lambda_t = 100 - 0{,}36745\,t + 0{,}000\,8443\,t^2.$$

ergibt sich der auf Quecksilber reducirte Werth für die Temperatur 16,0°:

$$\lambda_t = 44{,}4044.$$

Die beobachtete mittlere Leitungsfähigkeit bleibt also etwa 3,2 mal hinter der berechneten zurück. Diese Abweichung ist also so gross, dass der Versuch, die Differenz durch ein grösseres specifisches Gewicht und eine bedeutendere Härte des Metalles zu erklären, absurd erscheint. Es bleibt hier nur die Annahme von Discontinuitäten in den leitenden Metallschichten übrig; dasselbe dürfte, wenn auch in geringerem Grade, beim Aluminium und Silber der Fall sein. Wenn man die Leitungsfähigkeit der Platten als eine constante Grösse betrachtet, so können aus den verschiedenen Beobachtungen der $\lambda\delta$ die Dicken der Platten an den verschiedenen Stellen berechnet werden (Fig. 6). Mit der einzigen Ausnahme des Aluminiumquadrates II haben alle Curven die Eigenschaft gemein, dass sie von der Mitte nach beiden Seiten hin abfallen; die ausgehämmerten dünnen Metallblätter werden also nach dem Rande zu stets dünner.

Göttingen, phys. Inst. im März 1887.

IV. *Ueber die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbirender Krystalle; von P. Drude.*

Es soll im Folgenden die Aufgabe behandelt werden, die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbirender Krystalle abzuleiten auf Grund der Theorie, welche Hr. Prof. Voigt über die Absorption des Lichtes gegeben hat. Mit Hülfe derselben ist die oben ge-

1) Wiedemann, Electricität. 1. p. 508. 1882.

nannte Aufgabe für isotrope Medien gelöst[1]), die Absorption in Krystallen aber nur so weit behandelt, als es ohne Eingehen auf die Grenzbedingungen möglich ist[2]), d. h. die Amplituden des reflectirten und gebrochenen Lichtes sind nicht aus der des einfallenden bestimmt.

Potential der auf den Aether wirkenden Kräfte.

Es sollen über die auf den Lichtäther wirkenden Kräfte welche die Energie des Körpers erhalten, die Voraussetzungen gemacht werden, welche nöthig sind, um die Voigt'sche Theorie mit der Kirchhoff'schen[3]) in Uebereinstimmung zu bringen. Wie Hr. Voigt[4]) gezeigt hat, ist dazu nur nöthig, anzunehmen, dass bei Verschiebung und Drehung eines Elementes Aether als Ganzen keine merklichen Kräfte entstehen.

Der Green'sche Ausdruck für das Potential der auf den Aether wirkenden, die Energie erhaltenden Kräfte bezogen auf die drei Symmetrieaxen als Coordinatenaxen lautet dann in den bekannten Kirchhoff'schen Abkürzungen:

$$(1) \quad -2F = a(y_z^2 - 4y_y z_z) + b(z_x^2 - 4z_z x_x) + c(x_y^2 - 4x_x y_y).$$[5])

Die Transformation dieses Ausdrucks auf drei beliebige, aufeinander rechtwinklige Richtungen x, y, z als Coordinatenaxen, welche mit den drei optischen Symmetrieaxen s_1, s_2, s_3 des Krystalls Winkel bilden, deren Cosinus durch folgende Tabelle gegeben sind:

	s_1	s_2	s_3
x	p_1	p_2	p_3
y	q_1	q_2	q_3
z	r_1	r_2	r_3

lässt sich durch die Bemerkung leicht bewerkstelligen, dass

---

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 104. 1884.

2) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 577. 1884.

3) G. Kirchhoff, Berl. Ber. 1876.

4) W. Voigt, Wied. Ann. **24.** p. 156. 1885.

5) Die a, b, c, welche als von der Wellenlänge abhängig zu denken sind, brauchen bei absorbirenden Medien nicht positiv zu sein, deshalb ist die sonst übliche Bezeichnung a^2, b^2, c^2 nicht gewählt. Sie sind in der That für alle Metalle negativ, eine Ausnahme hiervon bildet das Blei.

sich x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y aus einem rechtwinkligen Coordinatensystem in ein anderes ebenso transformiren, wie resp.

$$\alpha l,\ \beta m,\ \gamma n,\ \beta n + \gamma m,\ \gamma l + \alpha n,\ \alpha m + \beta l,$$

wo α, β, γ und l, m, n die Richtungscosinus zweier Strecken bedeuten.

Es entpricht dann $y_z^2 - 4 y_y z_z$ dem Ausdruck $(\beta n - \gamma m)^2$, d. h. die Transformation von F wird erhalten durch die Transformation des Ausdrucks:

$$a\mathfrak{a}^2 + b\mathfrak{b}^2 + c\mathfrak{c}^2$$

auf beliebige Axen, wo $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ die Richtungscosinus der auf α, β, γ und l, m, n senkrechten Strecke sind. Diese Transformation liefert:

$$a_{11}\,\mathfrak{a}'^2 + a_{22}\,\mathfrak{b}'^2 + a_{33}\,\mathfrak{c}'^2 + 2a_{23}\,\mathfrak{b}'\mathfrak{c}' + 2a_{31}\,\mathfrak{c}'\mathfrak{a}' + 2a_{12}\,\mathfrak{a}'\mathfrak{b}',$$

wo $\mathfrak{a}'$, $\mathfrak{b}'$, $\mathfrak{c}'$ die Richtungscosinus derselben Strecke in Bezug auf die drei neuen Coordinatenaxen x, y, z bedeuten, und die a_{hk} durch folgende Gleichungen mit den a, b, c verbunden werden:

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} a_{11} &= a p_1^2 + b p_2^2 + c p_3^2, \\ a_{22} &= a q_1^2 + b q_2^2 + c q_3^2, \\ a_{33} &= a r_1^2 + b r_2^2 + c r_3^2, \\ a_{23} = a_{32} &= a q_1 r_1 + b q_2 r_2 + c q_3 r_3, \\ a_{31} = a_{13} &= a r_1 p_1 + b r_2 p_2 + c r_3 p_3, \\ a_{12} = a_{21} &= a p_1 q_1 + b p_2 q_2 + c p_3 q_3. \end{aligned}\right.$$

Man braucht nun nur für die $\mathfrak{a}'^2$, $\mathfrak{b}'^2$, $\mathfrak{c}'^2$, $\mathfrak{b}'\mathfrak{c}'$ etc. die ihnen entsprechenden Ausdrücke in x_x etc. zu setzen, um den neuen Ausdruck für $2F$ zu erhalten. Wie schon oben benutzt, entsprechen die $\mathfrak{a}'^2$, $\mathfrak{b}'^2$ $\mathfrak{c}'^2$, resp. den Ausdrücken:

$$(y_z^2 - 4 y_y z_z),\quad (z_x^2 - 4 z_z x_x),\ (x_y^2 - 4 x_x y_y).$$

Ferner ist:

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}'\mathfrak{b}' &= (\beta' n' - \gamma' m')\ (\gamma' l' - \alpha' n') \\ &= 2(\alpha' m' + \beta' l')\gamma' n' - (\gamma' l' + \alpha' n')(\beta' n' + \gamma' m'), \end{aligned}$$

ihm entspricht also: $\quad 2 x_y z_z - x_z y_z,$

das Uebrige folgt durch cyklische Vertauschung der Buchstaben. Daher ist das Potential der auf den Aether wirkenden, die Energie erhaltenden Kräfte bezogen auf beliebige Coordinatenaxen:

$$(3)\begin{cases} -2F = a_{11}(y_z^2 - 4y_y z_z) + a_{22}(z_x^2 - 4z_z x_x) + a_{33}(x_y^2 - 4x_x y_y) \\ +2a_{23}(2y_z x_x - y_x z_x) + 2a_{31}(2z_x y_y - z_y x_y) + 2a_{12}(2x_y z_z - x_z y_z). \end{cases}$$

Hr. Kirchhoff[1]) hat sich der Grössen α, β, γ, l, m, n bedient, um aus diesem allgemeinen Ausdruck für F das sogenannte Elasticitätsellipsoid abzuleiten.

Für die die Energie vermindernden Kräfte soll angenommen werden, dass für sie ebenfalls drei Symmetrieaxen s_1', s_2', s_3' bestehen, die aber mit den Axen s_1, s_2, s_3 der die Energie erhaltenden Kräfte beliebige Winkel bilden können. Es scheint diese Annahme ebensowenig die Allgemeinheit zu beschränken, wie dies für die Kräfte der letzteren Gattung erwiesen ist. Es sollen ferner die absorbirenden Kräfte denselben Beschränkungen unterworfen werden, wie sie Hr. Voigt in seiner oben citirten Abhandlung über die Absorption in Krystallen angenommen hat, d. h. Kräfte, welche die Arbeit Ψ_1 [2]) zu einer negativen Summe von Quadraten machen, werden nicht eingeführt, und unter den Constanten, welche in der Arbeit Ψ_2 auftreten, werden sechs Bedingungsgleichungen [3]) angenommen, um die Neumann'schen Resultate hinsichtlich der Polarisationsebene zu erhalten. Es treten dann in Ψ_2 nur noch sechs Constanten auf, da vermöge der Incompressibilitätsbedingung die Gleichungen bestehen:

$$x_x^2 = -x_x y_y - x_x z_z, \quad y_y^2 = -y_y x_x - y_y z_z, \quad z_z^2 = -z_z x_x - z_z y_y. \text{[4])}$$

Bezogen auf die drei Symmetrieaxen als Coordinatenaxen lässt sich dann Ψ_2 in der Form schreiben:

$$(1')\begin{cases} -2\Psi_2 = a'\xi'^2 + b'\eta'^2 + c'\zeta'^2 \\ +a''(y_z'^2 - 4y_y'z_z') + b''(z_x'^2 - 4z_z'x_x') + c''(x_y'^2 - 4x_x'y_y'), \end{cases}$$

wo gesetzt ist:

$$u' = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad v' = \frac{\partial v}{\partial t}, \quad w' = \frac{\partial w}{\partial t}, \quad x_x' = \frac{\partial u'}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t}, \text{ etc.}$$

$$\xi' = \frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial z}, \quad \eta' = \frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial x}, \quad \zeta' = \frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y}.$$

---

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 61.
2) W. Voigt, l. c. p. 578.
3) W. Voigt, l. c. p. 585.
4) cf. die citirte Abhandlung p. 580.

u, v, w bedeuten die Verschiebungscomponenten des Aethers, t die Zeit. ξ', η', ζ' bedeuten also die Drehungsgeschwindigkeiten des Elementes Aether als Ganzes, d. h. die Drehungsgeschwindigkeiten seiner Dilatationshauptaxen.

Bezogen auf beliebige Coordinatenaxen x, y, z, welche mit den drei Axen s_1', s_2', s_3' Winkel bilden, deren Cosinus durch folgende Tabelle gegeben werden:

	s_1'	s_2'	s_3'
x	p_1'	p_2'	p_3'
y	q_1'	q_2'	q_3'
z	r_1'	r_2'	r_3'

lautet der Ausdruck für $-2\Psi_2$, da sich Drehungscomponenten transformiren wie die Richtungscosinus einer Strecke:

$$(2')\begin{cases} -2\Psi_2 = a'_{11}\xi'^2 + a'_{22}\eta'^2 + a'_{33}\zeta'^2 + 2a'_{23}\eta'\zeta' + 2a'_{31}\zeta'\xi' + 2a'_{12}\xi'\eta' \\ \quad + a''_{11}(y_z'^2 - 4y'_y z'_z) + a''_{22}(z_x'^2 - 4z'_z x'_x) + a''_{33}(x_y'^2 - 4x'_x y'_y) \\ + 2a''_{23}(2y'_z x'_x - y'_x z'_x) + 2a''_{31}(2z'_x y'_y - z'_y x'_y) + 2a''_{12}(2x'_y z'_z - x'_z y'_z), \end{cases}$$

wo die a'_{hk} und a''_{hk} mit den a', b', c' und a'', b'', c'' durch analoge Gleichungen verbunden sind, wie die a_{hk} mit den a, b, c, nur dass an Stelle der p, q, r die p', q', r' treten.

Das Kirchhoff'sche Princip.

Durch die Anwendung des Kirchhoff'schen Principes ergibt sich, dass die Constanten a'', b'', c'' verschwinden müssen, wie gezeigt werden soll.

Die Differentialgleichungen der Bewegung des Aethers lauten[1]):

$$(3)\quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right) - \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}\right)$$

analog für v und w. Die X bedeuten die die Energie erhaltenden, die A die absorbirenden Kräfte. Letztere werden aus Ψ_2 analog abgeleitet, wie die X aus F. Setzt man nun analog dem Kirchhoff'schen Verfahren:

$$(4)\quad 2G = a_{11}\xi^2 + a_{22}\eta^2 + a_{33}\zeta^2 + 2a_{23}\eta\zeta + 2a_{31}\zeta\xi + 2a_{12}\xi\eta,$$

---

1) Es wird hier mit Neumann die Dichtigkeit des Aethers überall constant gesetzt. Im Folgenden ist sie als Divisor gleich in die Constanten a, b, c, a' .. hineingezogen zu denken.

$$
(4') \left\{ \begin{aligned} 2G' = {} & (a'_{11} + a''_{11})\,\xi'^2 + (a'_{22} + a''_{22})\,\eta'^2 + (a'_{33} + a''_{33})\,\zeta'^2 \\ & + 2(a'_{23} + a''_{23})\,\eta'\zeta' + 2(a'_{31} + a''_{31})\,\zeta'\xi' + 2(a'_{12} + a''_{12})\,\xi'\eta', \end{aligned} \right.
$$

so wird:

$$
(5) \left\{ \begin{aligned} F = G & + 2a_{11}\left(\frac{\partial v}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2a_{22}\left(\frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x}\right) \\ & + 2a_{33}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right) \\ & + 2a_{23}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ & + 2a_{31}\left(\frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial v}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial y}\right) \\ & + 2a_{12}\left(\frac{\partial w}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial z}\right). \end{aligned} \right.
$$

$$
(5') \left\{ \begin{aligned} \Psi_2 = G' & + 2a''_{11}\left(\frac{\partial v'}{\partial z}\frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial y}\frac{\partial w'}{\partial z}\right) + 2a''_{22}\left(\frac{\partial w'}{\partial x}\frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial z}\frac{\partial u'}{\partial x}\right) \\ & + 2a''_{33}\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial x}\frac{\partial v'}{\partial y}\right) \\ & + 2a''_{23}\left(\frac{\partial u'}{\partial x}\frac{\partial v'}{\partial z} - \frac{\partial u'}{\partial z}\frac{\partial v'}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial x}\frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial w'}{\partial x}\right) \\ & + 2a''_{31}\left(\frac{\partial v'}{\partial y}\frac{\partial w'}{\partial x} - \frac{\partial v'}{\partial x}\frac{\partial w'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial y}\frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial v'}{\partial z}\frac{\partial u'}{\partial y}\right) \\ & + 2a''_{12}\left(\frac{\partial w'}{\partial z}\frac{\partial u'}{\partial y} - \frac{\partial w'}{\partial y}\frac{\partial u'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial z}\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial w'}{\partial x}\frac{\partial v'}{\partial z}\right). \end{aligned} \right.
$$

Ferner folgt:

$$
(6) \left\{ \begin{aligned} Z_x &= -\frac{\partial G}{\partial \eta} + 2a_{22}\frac{\partial u}{\partial z} - 2a_{23}\frac{\partial u}{\partial y} - 2a_{31}\frac{\partial v}{\partial y} - 2a_{12}\frac{\partial v}{\partial z}, \\ Z_y &= \frac{\partial G}{\partial \xi} + 2a_{11}\frac{\partial v}{\partial z} + 2a_{23}\frac{\partial u}{\partial x} - 2a_{31}\frac{\partial v}{\partial x} - 2a_{12}\frac{\partial u}{\partial z}, \\ Z_z &= -2a_{11}\frac{\partial v}{\partial y} - 2a_{22}\frac{\partial u}{\partial x} + 2a_{12}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right), \end{aligned} \right.
$$

andererseits:

$$
(7) \left\{ \begin{aligned} X_z &= \frac{\partial G}{\partial \eta} + 2a_{22}\frac{\partial w}{\partial x} - 2a_{23}\frac{\partial v}{\partial x} + 2a_{31}\frac{\partial v}{\partial y} - 2a_{12}\frac{\partial w}{\partial y}, \\ Y_z &= -\frac{\partial G}{\partial \xi} + 2a_{11}\frac{\partial w}{\partial y} + 2a_{23}\frac{\partial u}{\partial x} - 2a_{31}\frac{\partial u}{\partial y} - 2a_{12}\frac{\partial w}{\partial x}, \\ Z_z &= -2a_{11}\frac{\partial v}{\partial y} - 2a_{22}\frac{\partial u}{\partial x} + 2a_{12}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right). \end{aligned} \right.
$$

Analog ergibt sich:

$$
(6')\left\{\begin{aligned}
C_x &= -\frac{\partial G'}{\partial \eta'} + 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial z} - 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial y} - 2a''_{31}\frac{\partial v'}{\partial y} - 2a''_{12}\frac{\partial v'}{\partial z},\\
C_y &= \frac{\partial G'}{\partial \xi'} + 2a''_{11}\frac{\partial v'}{\partial z} + 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial x} - 2a''_{31}\frac{\partial v'}{\partial x} - 2a''_{12}\frac{\partial u'}{\partial z},\\
C_z &= -2a''_{11}\frac{\partial v'}{\partial y} - 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial x} + 2a''_{12}\left(\frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x}\right).
\end{aligned}\right.
$$

$$
(7')\left\{\begin{aligned}
A_z &= \frac{\partial G'}{\partial \eta'} + 2a''_{33}\frac{\partial w'}{\partial x} - 2a''_{33}\frac{\partial v'}{\partial x} + 2a''_{31}\frac{\partial v'}{\partial y} - 2a''_{12}\frac{\partial w'}{\partial y},\\
B_z &= -\frac{\partial G'}{\partial \xi'} + 2a''_{11}\frac{\partial w'}{\partial y} + 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial x} - 2a''_{31}\frac{\partial u'}{\partial y} - 2a''_{12}\frac{\partial w'}{\partial x},\\
C_z &= -2a''_{11}\frac{\partial v'}{\partial y} - 2a''_{33}\frac{\partial u'}{\partial x} + 2a''_{12}\left(\frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x}\right).
\end{aligned}\right.
$$

Dabei bestehen wohl die Gleichungen:

$$X_z = Z_x, \qquad Y_x = X_y, \qquad Z_y = Y_z,$$

aber die analogen Gleichungen für die absorbirenden Kräfte:

$$A_z = C_x, \qquad B_x = A_y, \qquad C_y = B_z$$

gelten nicht, da in Ψ_2 nicht nur die Combination $\partial u'/\partial z + \partial w'/\partial x$, sondern auch $\partial u'/\partial z - \partial w'/\partial x$ auftritt.

Benutzt man die Gleichungen (6) und (6′) für die dritte der Gleichungen (3) und bildet die beiden anderen durch cyklische Vertauschung daraus entstehenden Gleichungen, so folgen den Lamé'schen analoge Differentialgleichungen:

$$
(8)\left\{\begin{aligned}
\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial G}{\partial \eta} + \frac{\partial G'}{\partial \eta'}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} + \frac{\partial G'}{\partial \zeta'}\right),\\
\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} + \frac{\partial G'}{\partial \zeta'}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} + \frac{\partial G'}{\partial \xi'}\right),\\
\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} + \frac{\partial G'}{\partial \xi'}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial \eta} + \frac{\partial G'}{\partial \eta'}\right).
\end{aligned}\right.
$$

Diese Gleichungen werden später die Hauptgleichungen genannt werden.

Es seien nun zwei Medien vorhanden, 1 und 2, die xy-Ebene sei die Grenzfläche, für 1 sei z negativ, für 2 positiv. Durch obere Indices $^{(1)}$ und $^{(2)}$ soll die Zugehörigkeit zu den Medien bezeichnet werden. Als Grenzbedingungen sollen zunächst die Gleichheit der Verrückungen an der Grenze, d. h.:

$$(9) \qquad u^{(1)} = u^{(2)}, \quad v^{(1)} = v^{(2)}, \quad w^{(1)} = w^{(2)}, \quad \text{für } z = 0$$

und ferner das Kirchhoff'sche Princip angenommen werden, welches aussagt, dass die an der Grenze geleistete Arbeit der Kräfte verschwinden müsse, d. h. mit Benutzung der Gleichungen (9) ist:

$$(10) \left\{ \begin{aligned} &(X_z^{(1)} + A_z^{(1)} - X_z^{(2)} - A_z^{(2)}) \frac{\partial u}{\partial t} + (Y_z^{(1)} + B_z^{(1)} - Y_z^{(2)} - B_z^{(2)}) \frac{\partial v}{\partial t} \\ &\qquad + (Z_z^{(1)} + C_z^{(1)} - Z_z^{(2)} - C_z^{(2)}) \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \end{aligned} \right.$$

Aus der dritten der Gleichungen (9) und (8) folgt, dass für $z = 0$ ist:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\partial G^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \xi'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \xi^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \xi'^{(2)}}\right]$$
$$= \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial G^{(1)}}{\partial \eta^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \eta'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \eta'^{(2)}}\right],$$

d. h. es existirt eine Function Q von x und y, deren Differentialquotienten sind:

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial x} &= \frac{\partial G^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \xi'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \xi^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \xi'^{(2)}}, \\ \frac{\partial Q}{\partial y} &= \frac{\partial G^{(1)}}{\partial \eta^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \eta'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \eta'^{(2)}}. \end{aligned} \right.$$ [1]

Aus den ersten Grenzbedingungen (9) folgt, da sie längs der ganzen xy-Ebene und für jede Zeit bestehen:

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial u^{(2)}}{\partial t}, \quad \frac{\partial v^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial v^{(2)}}{\partial t}, \quad \frac{\partial w^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial w^{(2)}}{\partial t},$$
$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x} = \frac{\partial u^{(2)}}{\partial x}, \quad \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x} = \frac{\partial v^{(2)}}{\partial x}, \quad \frac{\partial w^{(1)}}{\partial x} = \frac{\partial w^{(2)}}{\partial x},$$
$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial y} = \frac{\partial u^{(2)}}{\partial y}, \quad \frac{\partial v^{(1)}}{\partial y} = \frac{\partial v^{(2)}}{\partial y}, \quad \frac{\partial w^{(1)}}{\partial y} = \frac{\partial w^{(2)}}{\partial y}.$$

Bezeichnet man diese gemeinsamen Werthe mit entsprechenden Buchstaben ohne Index, so lässt sich mit Hülfe von (11) die vierte Grenzbedingung (10) schreiben:

$$(12) \left\{ \begin{aligned} 0 &= \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right) \\ &+ (a_{11}^{(1)} - a_{11}^{(2)})\left(\frac{\partial w}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial y}\right) - (a_{21}^{(1)} - a_{21}^{(2)})\left(\frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x}\right) \end{aligned} \right.$$

1) s. Kirchhoff, l. c. p. 74.

$$
(12)\left\{\begin{aligned}
&+(a_{12}{}^{(1)}-a_{12}{}^{(2)})\left(\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial t}-\frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial w}{\partial y}\right)-(a_{22}{}^{(1)}-a_{22}{}^{(2)})\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial t}-\frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial w}{\partial x}\right)\\
&+(a_{13}{}^{(1)}-a_{13}{}^{(2)})\left(\frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial y}\right)-(a_{23}{}^{(1)}-a_{23}{}^{(2)})\left(\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial x}\right)\\
&+(a_{11}''^{(1)}-a_{11}''^{(2)})\left(\frac{\partial w'}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial t}-\frac{\partial w}{\partial t}\frac{\partial v'}{\partial y}\right)-(a_{21}''^{(1)}-a_{21}''^{(2)})\left(\frac{\partial w'}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}-\frac{\partial w}{\partial t}\frac{\partial v'}{\partial x}\right)\\
&+(a_{12}''^{(1)}-a_{12}''^{(2)})\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial t}-\frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial w'}{\partial y}\right)-(a_{22}''^{(1)}-a_{22}''^{(2)})\left(\frac{\partial u'}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial t}-\frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial w'}{\partial x}\right)\\
&+(a_{13}''^{(1)}-a_{13}''^{(2)})\left(\frac{\partial v'}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial u'}{\partial y}\right)-(a_{23}''^{(1)}-a_{23}''^{(2)})\left(\frac{\partial v'}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial u'}{\partial x}\right).
\end{aligned}\right.
$$

Diese Grenzbedingung muss für jede mögliche Lichtbewegung bestehen. Man darf daher speciellere Fälle betrachten, um zu prüfen, ob die Constanten a mit der Bedingung (12) verträglich sind. In einer grossen Anzahl von Fällen sind nun u, v, w an der Grenze $z = 0$ Functionen einer und derselben linearen Function f von x, y, t, nämlich immer dann, wenn das einfallende Licht durch kein absorbirendes Medium gegangen ist, oder wenn zwar beide Medien absorbiren, aber das Medium, aus welchem das Licht einfällt, mit einer zu der Grenzfläche $z = 0$ parallelen Ebene $z =$ Const. an ein nicht absorbirendes Medium anstösst. Solche Fälle sollen nun betrachtet werden, d. h. wir setzen:

$$
(13)\left\{\begin{aligned}
&u = \varphi[f(x, y, t)], \quad v = \psi[f(x, y, t)], \quad w = \chi[f(x, y, t)],\\
&\qquad\qquad Q = H[f(x, y, t)].
\end{aligned}\right.
$$

Infolge dessen verschwinden sämmtliche Ausdrücke in (12), welche als Factoren der Differenzen $(a_{hk}^{(1)} - a_{hk}^{(2)})$ auftreten.

Es werden ferner nur Integrale benutzt, welche eine periodische Bewegung darstellen, welche also den Differentialgleichungen genügen:

$$
(14)\left\{\begin{aligned}
&u'' = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{1}{\tau^2}u, \quad v'' = \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = -\frac{1}{\tau^2}v, \quad w'' = \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = -\frac{1}{\tau^2}w,\\
&\qquad\qquad Q'' = -\frac{1}{\tau^2}Q.
\end{aligned}\right.
$$

$\partial w'/\partial y$ und $\partial v'/\partial y$ unterscheidet sich von w'', resp. v'' nur durch einen und denselben constanten Factor, die Terme $\partial w'/\partial y . \partial v/\partial t - \partial w/\partial t . \partial v'/\partial y$ also auch nur durch einen constanten Factor von $w''v' - w'v''$. Terme dieser Form nehmen einen von x,

y, t unabhängigen von Null verschiedenen Werth an. Ersteres folgt durch Differentiation nach t, welche ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(w''v' - w'v'') = w'''v' - w'v''' + w''v'' - w''v'' = 0,$$

da infolge (14) $w''' = -(1/\tau^2)w'$, $v''' = -(1/\tau^2)v'$ ist. Dass $w''v' - w'v''$ nicht gleich Null ist, folgt daraus, dass dann der Quotient w'/v' von x, y, t unabhängig sein müsste; er sowohl, wie w/v müssen aber x, y, t enthalten, denn die Integrale der Hauptgleichungen verlangen elliptisch polarisirtes Licht und nicht geradlinig polarisirtes. — Die Gleichung (12) wird so zu:

$$(15) \qquad \frac{\partial Q}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t} = C,$$

wo C eine Constante bedeutet. Nach den Gleichungen (13) wird (15) transformirt in:

$$(16) \qquad \frac{dH}{df}\left(\varphi'\frac{\partial f}{\partial y} - \psi'\frac{\partial f}{\partial x}\right) = C.$$

Durch Differentiation nach t folgt hieraus:

$$\frac{dH'}{df}\left(\varphi'\frac{\partial f}{\partial y} - \psi'\frac{\partial f}{\partial x}\right) - \frac{1}{\tau^2}\frac{dH}{df}\left(\varphi\frac{\partial f}{\partial y} - \psi\frac{\partial f}{\partial x}\right) = 0.$$

Durch nochmaliges Differenziren und Division durch 2 folgt:

$$-\frac{1}{\tau^2}\frac{dH}{df}\left(\varphi'\frac{\partial f}{\partial y} - \psi'\frac{\partial f}{\partial x}\right) - \frac{1}{\tau^2}\frac{dH'}{\partial f}\left(\varphi\frac{\partial f}{\partial y} - \psi\frac{\partial f}{\partial x}\right) = 0.$$

Diese beiden letzten Gleichungen sind aber nur dann miteinander verträglich, entweder wenn:

$$\varphi'\frac{\partial f}{\partial y} - \psi'\frac{\partial f}{\partial x} = \varphi\frac{\partial f}{\partial y} - \psi\frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

ist, dessen Unmöglichkeit schon oben erwähnt ist, oder wenn $dH/df = 0$ ist, d. h.:

$$(17) \qquad Q = \text{Const.}$$

Diese Gleichung spricht also, analog wie bei durchsichtigen Krystallen, die vierte Grenzbedingung aus, und es folgt, dass bei Zulässigkeit des Kirchhoff'schen Principes $C=0$ ist, d. h. da Relationen zwischen a''_{hk} und den $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$ nicht bestehen können, dass:

$$a''^{(1)} - a''^{(2)} = b''^{(1)} - b''^{(2)} = c''^{(1)} - c''^{(2)} = 0$$

sein müssen. Da diese Gleichung für jedes Paar Medien (1) und (2) gelten muss, so folgt:

$$a'' = b'' = c'' = 0.\ [1] \tag{18}$$

Zugleich ist die vierte Grenzbedingung in linearer Form gewonnen, was nothwendig war, um das Princip der Summation der Lichtintensitäten auch für absorbirende Krystalle zu erhalten. Denn (17) ergibt die sich gegenseitig bedingenden Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial G^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \xi'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \xi^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \xi'^{(2)}} = 0, \\ &\frac{\partial G^{(1)}}{\partial \eta^{(1)}} + \frac{\partial G'^{(1)}}{\partial \eta'^{(1)}} - \frac{\partial G^{(2)}}{\partial \eta^{(2)}} - \frac{\partial G'^{(2)}}{\partial \eta'^{(2)}} = 0, \end{aligned}\right. \tag{19}$$

welches lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung in x, y, t sind.

Integration der Hauptgleichungen.

Als particuläre Integrale der Differentialgleichungen (8), welche eine periodische Bewegung ausdrücken, setze man:

$$\left\{\begin{aligned} u &= 2\,e^{-\frac{1}{\tau}(m'x + n'y + p'z)}\left[M\cos\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right. \\ &\qquad\left. - M'\sin\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right], \\ v &= 2\,e^{-\frac{1}{\tau}(m'x + n'y + p'z)}\left[N\cos\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right. \\ &\qquad\left. - N'\sin\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right], \\ w &= 2\,e^{-\frac{1}{\tau}(m'x + n'y + p'z)}\left[P\cos\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right. \\ &\qquad\left. - P'\sin\frac{1}{\tau}\big(t - (mx + ny + pz)\big)\right], \end{aligned}\right. \tag{20}$$

wo $2\pi\tau = T$ die Schwingungsdauer bedeutet. Die Coëfficienten der linearen Functionen können schon vermöge der Incompressibilitätsbedingung nicht allgemeiner sein. Man kann die Gleichungen (20) auch in folgende Form bringen:

1) In Rücksicht hierauf ist die Modification für die Form der absorbirenden Kräfte bei Metallen, welche Hr. Voigt in Wied. Ann. **31.** p. 234 angegeben hat, wieder abzuändern, es ist dort $c = 0$ zu setzen, und c' bleibt als von Null verschieden bestehen.

$$u = u_1 + u_1', \quad v = v_1 + v_1', \quad w = w_1 + w_1',$$

$$(21) \begin{cases} u_1 = \mathfrak{M}\, e^{\frac{i}{\tau}[t - (\mu x + \nu y + \pi z)]}, \quad v_1 = \mathfrak{N}\, e^{\frac{i}{\tau}[t - (\mu x + \nu y + \pi z)]}, \\ w_1 = \Pi\, e^{\frac{i}{\tau}[t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \\ u_1' = \mathfrak{M}' e^{-\frac{i}{\tau}[t - (\mu' x + \nu' y + \pi' z)]}, \quad v_1' = \mathfrak{N}' e^{-\frac{i}{\tau}[t - (\mu' x + \nu' y + \pi' z)]}, \\ w_1' = \Pi' e^{-\frac{i}{\tau}[t - (\mu' x + \nu' y + \pi' z)]}. \end{cases}$$

Dabei ist:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= M + iM', & \mathfrak{N} &= N + iN', & \Pi &= P + iP' \\ \mathfrak{M}' &= M - iM', & \mathfrak{N}' &= N - iN', & \Pi' &= P - iP' \\ \mu &= m - im', & \nu &= n - in', & \pi &= p - ip' \\ \mu' &= m + im', & \nu' &= n + in', & \pi' &= p + ip' \end{aligned}$$
$$i^2 = -1.$$

Es sollen die Constanten so bestimmt werden, dass sowohl u_1, v_1, w_1 als u_1', v_1', w_1' Lösungen der Hauptgleichungen werden.[1]) **Da nun ist:**

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = \frac{i}{\tau} u_1, \qquad \frac{\partial u_1'}{\partial t} = -\frac{i}{\tau} u_1',$$

so ist auch:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial t} = \frac{i}{\tau} \xi_1, \text{ etc., wo } \xi_1 \text{ für } \frac{\partial w_1}{\partial y} - \frac{\partial v_1}{\partial z} \text{ gesetzt ist.}$$

Die Hauptgleichungen nehmen so die Gestalt an:

$$(23) \begin{cases} \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial G_1}{\partial \eta_1} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial G_1}{\partial \zeta_1}, \quad \frac{\partial^2 v_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial G_1}{\partial \zeta_1} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial G_1}{\partial \xi_1}, \\ \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial G_1}{\partial \xi_1} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial G_1}{\partial \eta_1}. \\ \frac{\partial^2 u_1'}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial G_1'}{\partial \eta_1'} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial G_1'}{\partial \zeta_1'}\,^{2)}, \quad \frac{\partial^2 v_1'}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial G_1'}{\partial \zeta_1'} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial G_1'}{\partial \xi_1'}, \\ \frac{\partial^2 w_1'}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial G_1'}{\partial \xi_1'} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial G_1'}{\partial \eta_1'}. \end{cases}$$

Dabei bedeutet:

$$2G_1 = \alpha_{11}\xi_1^2 + \alpha_{22}\eta_1^2 + \alpha_{33}\zeta_1^2 + 2\alpha_{23}\eta_1\zeta_1 + 2\alpha_{31}\zeta_1\xi_1 + 2\alpha_{12}\xi_1\eta_1,$$
$$2G_1' = \alpha_{11}'\xi_1'^2 + \alpha_{22}'\eta_1'^2 + \alpha_{33}'\zeta_1'^2 + 2\alpha_{23}'\eta_1'\zeta_1' + 2\alpha_{31}'\zeta_1'\xi_1' + 2\alpha_{12}'\xi_1'\eta_1',$$

---

1) **Es können die u_1, v_1, w_1 und u_1', v_1', w_1' jetzt gesondert betrachtet werden, da alle Gleichungen, denen u, v, w zu genügen haben, linear sind.**

2) **Hier bedeutet ξ_1' nicht einen Differentialquotienten nach der Zeit, sondern den zu ξ_1 conjugirten Ausdruck.**

$$\alpha_{hk} = a_{hk} + \frac{i}{\tau} \cdot a'_{hk}, \qquad \alpha'_{hk} = a_{hk} - \frac{i}{\tau} \cdot a'_{hk}.$$

Die Differentialgleichungen (23) haben dieselbe Gestalt, wie die entsprechenden für durchsichtige Krystalle[1]), nur dass in ihnen complexe Grössen auftreten.

Mit der Einführung des Complexen ist so ein doppelter Vortheil erreicht, einmal kann man alle Sätze der Krystalloptik, bei denen nicht von der Voraussetzung, dass die Coëfficienten der linearen Functionen, die in u, v, w auftreten, proportional den Richtungscosinus einer gewissen Strecke sind, Gebrauch gemacht wird, auch hier auf absorbirende Krystalle mit beliebig liegenden Absorptionsaxen anwenden, wenigstens, wenn auch nicht in ihrer geometrischen Gestalt, so doch in ihrer analytischen, andererseits kann man auch sofort die reellen möglichen Werthe der in u, v, w auftretenden Constanten von den complexen, welche hier kein Interesse haben, trennen. Es ergeben sich nämlich für die in u_1, v_1, w_1 auftretenden Constanten gewisse algebraische Gleichungen mit complexen Coëfficienten; die in u_1', v_1', w_1' auftretenden Constanten müssen denselben Gleichungen mit conjugirten Coëfficienten genügen. Man erhält nun alle für u, v, w möglichen Lösungen, wenn man irgend ein Wurzelsystem der ersten Gleichungen mit irgend einem der zweiten verbindet; man erhält dagegen alle reellen Lösungen für u, v, w, wenn man irgend ein Wurzelsystem der ersten Gleichungen mit dem ihm conjugirten der zweiten verbindet. Letzteres ist damit gleichbedeutend, dass man nur in den für die Constanten von u_1, v_1, w_1 auftretenden Wurzelsystemen die reellen und imaginären Theile zu trennen braucht, um die reellen Werthe der Constanten für u, v, w zu erhalten.

Führt man die Abkürzungen ein:

$$j_1 = \alpha_{22}\pi^2 + \alpha_{33}\nu^2 - 2\alpha_{23}\nu\pi, \qquad j_2 = \alpha_{33}\mu^2 + \alpha_{11}\pi^2 - 2\alpha_{31}\pi\mu,$$
$$j_3 = \alpha_{11}\nu^2 + \alpha_{22}\mu^2 - 2\alpha_{12}\mu\nu,$$
$$l_1 = \alpha_{11}\nu\pi - \alpha_{12}\pi\mu - \alpha_{13}\mu\nu + \alpha_{23}\mu^2,$$
$$l_2 = \alpha_{22}\pi\mu - \alpha_{23}\mu\nu - \alpha_{21}\nu\pi + \alpha_{31}\nu^2,$$
$$l_3 = \alpha_{33}\mu\nu - \alpha_{31}\nu\pi - \alpha_{32}\pi\mu + \alpha_{12}\pi^2,$$

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 73.

so folgt aus den Hauptgleichungen:

$$(24)\quad \begin{cases} 0 = \mathrm{M}(j_1 - 1) - \mathrm{N}l_3 - \Pi l_2, \\ 0 = -\mathrm{M}l_3 + \mathrm{N}(j_2 - 1) - \Pi l_1, \\ 0 = -\mathrm{M}l_2 - \mathrm{N}l_1 + \Pi(j_3 - 1). \end{cases}$$

Fall, dass die Amplitude in der Wellenebene constant ist.

Wenn man auf die Grenzbedingungen keine Rücksicht nimmt, so ist folgende Annahme möglich[1]):

$$m = \frac{\mu_0}{\omega}, \quad n = \frac{\nu_0}{\omega}, \quad p = \frac{\pi_0}{\omega};$$

$$m' = \varkappa\frac{\mu_0}{\omega}, \quad n' = \varkappa\frac{\nu_0}{\omega}, \quad p' = \varkappa\frac{\pi_0}{\omega};$$

$$\mu_0^2 + \nu_0^2 + \pi_0^2 = 1.$$

Die Gleichungen (20) stellen dann ebene Wellen dar, welche sich mit einer Geschwindigkeit ω in einer Richtung, deren Cosinus gegen die Coordinatenaxen μ_0, ν_0, π_0 sind, fortpflanzen, und deren Amplitude in der Wellenebene constant ist, senkrecht zu ihr sich dagegen ändert. Die Gleichungen (21) nehmen die Gestalt an:

$$u_1 = \mathrm{M}\, e^{\frac{i}{\tau}\left[t - \left(\frac{1 - i\varkappa}{\omega}\right)(\mu_0 x + \nu_0 y + \pi_0 z)\right]},$$

$$v_1 = \mathrm{N}\, e^{\frac{i}{\tau}\left[t - \left(\frac{1 - i\varkappa}{\omega}\right)(\mu_0 x + \nu_0 y + \pi_0 z)\right]},$$

$$w_1 = \Pi\, e^{\frac{i}{\tau}\left[t - \left(\frac{1 - i\varkappa}{\omega}\right)(\mu_0 x + \nu_0 y + \pi_0 z)\right]}.$$

Da $\mu_0^2 + \nu_0^2 + \pi_0^2 = 1$ ist, so sind in diesem Falle alle Sätze über durchsichtige Krystalle hinsichtlich Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Schwingungsrichtung anzuwenden, nur dass an Stelle der Fortpflanzungsgeschwindigkeit allein hier der Quotient $\omega/(1 - i\varkappa)$ tritt, und dass die Constructionen mit Hülfe des Elasticitätsellipsoids nicht geometrisch, sondern nur analytisch durchzuführen sind.

Setzt man:

$$\frac{\omega}{1 - i\varkappa} = \Omega,$$

so folgt aus (24) durch Elimination von M, N, Π die Gleichung:

1) W. Voigt, l. c. p. 582.

$$(25)\left\{\begin{aligned}&\Omega^4-\Omega^2[\mu_0^2(\alpha_{22}+\alpha_{33})+\nu_0^2(\alpha_{33}+\alpha_{11})+\pi_0^2(\alpha_{11}+\alpha_{22})\\&\qquad-2\nu_0\pi_0\alpha_{23}-2\pi_0\mu_0\alpha_{31}-2\mu_0\nu_0\alpha_{12}]\\&+\mu_0^2(\alpha_{22}\alpha_{33}-\alpha_{23}^2)+\nu_0^2(\alpha_{33}\alpha_{11}-\alpha_{31}^2)+\pi_0^2(\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2)\\&+2\nu_0\pi_0(\alpha_{21}\alpha_{31}-\alpha_{33}\alpha_{11})+2\pi_0\mu_0(\alpha_{32}\alpha_{12}-\alpha_{31}\alpha_{22})\\&\qquad+2\mu_0\nu_0(\alpha_{13}\alpha_{23}-\alpha_{12}\alpha_{33})=0.\end{aligned}\right.$$

Für $\Omega^2 = A + Bi$ ist:

$$\varkappa = \frac{\sqrt{A^2+B^2}-A}{B}, \qquad \omega = \pm(1+\varkappa^2)\sqrt{A^2+B^2}.$$

Die Wurzel, welche in $\varkappa$ auftritt, ist nur positiv zu nehmen. Der positive Werth für ω gilt für Wellen, welche sich in der Richtung μ_0, ν_0, π_0 fortpflanzen, der negative für solche, welche sich in der entgegengesetzten Richtung $-\mu_0$, $-\nu_0$, $-\pi_0$ fortpflanzen. — In einem absorbirenden Krystall pflanzen sich also in jeder Richtung zwei Wellensysteme mit verschiedenen Geschwindigkeiten fort, analog wie bei den durchsichtigen Medien.

Die Gleichung für Ω vereinfacht sich bedeutend, wenn man ein Coordinatensystem passend wählt, sodass die Terme $\mu_0\nu_0$, $\nu_0\pi_0$, $\pi_0\mu_0$ in (25) verschwinden. Da die Formeln sich in nichts von den bei durchsichtigen Krystallen auftretenden unterscheiden, so gebe ich nur die Resultate an. Es seien Λ_1, Λ_2, Λ_3 die 3 Wurzeln der cubischen Gleichung:

$$\begin{vmatrix}\alpha_{11}-\Lambda, & \alpha_{12} & \alpha_{13}\\ \alpha_{21}, & \alpha_{22}-\Lambda, & \alpha_{23}\\ \alpha_{31}, & \alpha_{32}, & \alpha_{33}-\Lambda\end{vmatrix}=0,$$

ferner seien ε_1, η_1, ζ_1, ε_2, η_2, ζ_2, ε_3, η_3, ζ_3 die (complexen) Richtungscosinus dreier zu einander rechtwinkligen Strecken, und definirt durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_h(\alpha_{11}-\Lambda_h)&+\eta_h\alpha_{12}&&+\zeta_h\alpha_{13}&&=0,\\ \varepsilon_h\alpha_{21}&+\eta_h(\alpha_{22}-\Lambda_h)&&+\zeta_h\alpha_{23}&&=0,\\ \varepsilon_h\alpha_{31}&+\eta_h\alpha_{32}&&+\zeta_h(\alpha_{33}-\Lambda_h)&&=0,\end{aligned}$$
$$\varepsilon_h^2+\eta_h^2+\zeta_h^2=1, \qquad h=1,2,3.$$

μ_0', ν_0', π_0' seien die Richtungscosinus der Wellennormale μ_0, ν_0, π_0 gegen die soeben definirten Richtungen ε, η, ζ, d. h. es sei:

$$\mu_0' = \mu_0\varepsilon_1+\nu_0\eta_1+\pi_0\zeta_1, \qquad \nu_0' = \mu_0\varepsilon_2+\nu_0\eta_2+\pi_0\zeta_2,$$
$$\pi_0' = \mu_0\varepsilon_3+\nu_0\eta_3+\pi_0\zeta_3.$$

Dann wird die Gleichung (25) zu:

$$(25') \qquad \frac{\mu_0'^2}{\varDelta_1 - \Omega^2} + \frac{\nu_0'^2}{\varDelta_2 - \Omega^2} + \frac{\pi_0'^2}{\varDelta_3 - \Omega^2} = 0.$$

Ebenso kann man die Gleichungen für die Verhältnisse $\mathrm{M}:\mathrm{N}:\Pi$ in doppelter Weise schreiben. Einmal ergibt sich aus (24) nach einiger Rechnung:

$$(26) \quad \mathrm{M}:\mathrm{N}:\Pi = \frac{j_1 - K}{l_1(j_1 - 1) + l_2 l_3} : \frac{j_2 - K}{l_2(j_2 - 1) + l_3 l_1} : \frac{j_3 - K}{l_3(j_3 - 1) + l_1 l_2},$$

wo K gesetzt ist für:

$$K = \frac{\mu^2 + \nu^2 + \pi^2}{\mu\nu\pi}(\mu l_2 l_3 + \nu l_3 l_1 + \pi l_1 l_2),$$

andererseits ergibt sich:

$$(26') \qquad \mathrm{M}:\mathrm{N}:\Pi = \frac{\mu_0'}{\varDelta_1 - \Omega^2} : \frac{\nu_0'}{\varDelta_2 - \Omega^2} : \frac{\pi_0'}{\varDelta_3 - \Omega^2}.$$

Die Gleichungen (25′) und (26′) sind die gewöhnlichen Gleichungsformen, wie sie bei durchsichtigen Krystallen auftreten, nur dass sie hier nicht die einfache geometrische Interpretation zulassen.[1] Der Satz, dass die Schwingungsrichtungen beider Wellensysteme aufeinander senkrecht sind, lässt aber eine solche zu.

Bezeichnet man die beiden in der Richtung μ_0, ν_0, π_0 fortgepflanzten Wellensysteme durch untere Indices 1 und 2, so folgt aus jenem Satze:

$$\mathrm{M}_1\mathrm{M}_2 + \mathrm{N}_1\mathrm{N}_2 + \Pi_1\Pi_2 = 0, \qquad \text{d. h.:}$$

$$(27)\begin{cases} M_1M_2 + N_1N_2 + P_1P_2 - M_1'M_2' - N_1'N_2' - P_1P_2' = 0, \\ \text{und:} \\ M_1M_2' + M_1'M_2 + N_1N_2' + N_1'N_2 + P_1P_2' + P_1'P_2 = 0. \end{cases}$$

Aus der Incompressibilitätsbedingung:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \text{ folgt: } \mu_0 u + \nu_0 v + \pi_0 w = 0,$$

d. h. die Bewegung erfolgt in einer zur Richtung μ_0, ν_0, π_0 senkrechten Ebene. Nimmt man sie zur xy-Ebene, so muss man die P, $P' = 0$ setzen. Die Bewegung erfolgt ferner in Ellipsen, wählt man zur x-, resp. y-Axe die Hauptaxen der Ellipse, in der das Wellensystem 1 schwingt, so ist auch:

---

1) Dies würde wohl nur mit Zuhülfenahme eines sechsdimensionalen Raumes gehen.

$$M_1' = N_1 = 0$$

und: $\quad {}_1u = M_1 \sin t, \quad {}_1v = N_1' \cos t, \quad {}_1w = 0.$ [1]

Die Gleichungen (27) ergeben dann:

$$(28) \qquad M_1 M_2 - N_1' N_2' = 0, \qquad M_1 M_2' + N_1' N_2 = 0,$$

d. h. nach Elimination von M_1, N_1':

$$(29) \qquad M_2 N_2 + M_2' N_2' = 0.$$

Die Gleichung der Bahn, in der die Theilchen im Wellensysteme 2 schwingen, ist:

$$(30) \quad ({}_2u N_2 - {}_2v M_2)^2 + ({}_2u N_2' - {}_2v M_2')^2 = (M_2 N_2' - N_2 M_2')^2.$$

Infolge (29) verschwinden die mit uv behafteten Glieder in (30), d. h. die Bahnellipse im Wellensysteme 2 hat dieselben Richtungen ihrer Hauptaxen als die im Wellensysteme 1. Setzt man:

$$M_1 = f_1, \qquad N_1' = f_1'$$
$$M_2 = f_2 \cos\delta, \qquad M_2' = f_2 \sin\delta,$$
$$N_2 = f_2' \sin\delta, \qquad N_2' = -f_2' \sin\delta,$$

was gestattet ist infolge (29), so sind die f die Hauptaxen der Ellipsen; die Gleichungen (28) ergeben dann:

$$f_1 f_2 + f_1' f_2' = 0,$$

d. h. die Ellipsen sind ähnlich, die grosse Axe der einen liegt aber auf der kleinen der anderen und umgekehrt.

Die Absorptionsaxen coincidiren mit den optischen Symmetrieaxen.

Bis jetzt ist noch keine beschränkende Annahme über die Lage der Absorptionsaxen gegen die optischen Symmetrieaxen gemacht. Die Gleichungen werden bedeutend einfacher. wenn man annimmt, dass beide zusammenfallen, was bei Krystallen des rhombischen Systems stattfinden muss. Bei dieser Annahme wird:

$$p_h' = p_h, \quad q_h' = q_h, \quad r_h' = r_h, \quad h = 1, 2, 3,$$

es wird ferner:

$$(31) \qquad \varDelta_1 = a + ia' \text{ [2]}, \quad \varDelta_2 = b + ib', \quad \varDelta_3 = c + ic'.$$

1) Bei den u, v, w sind die Indices 1 und 2 nach vorn gesetzt, um die Verwechselung mit den complexen Ausdrücken u_1 etc. zu vermeiden.

2) Von nun an ist statt a'/τ etc. einfach a' geschrieben.

Die ε, η, ζ werden reell und bezeichnen die Richtungscosinus der Symmetrieaxen s_1, s_2, s_3 gegen die Coordinatenrichtungen, μ_0', ν_0', π_0' werden ebenfalls reell und bezeichnen die Richtungscosinus der Wellennormale gegen die Axen s_1, s_2, s_3.

Aus (25) ergeben sich durch Trennung des Reellen und Imaginären die beiden in der oben erwähnten Abhandlung des Hrn. Voigt abgeleiteten Gleichungen[1]) für ω und $\varkappa$, nämlich:

$$(32)\quad \begin{cases} 0 = \mu_0'^2 [(J_2 - \omega^2)(J_3 - \omega^2) - H_2 H_3] \\ \quad + \nu_0'^2 [(J_3 - \omega^2)(J_1 - \omega^2) - H_3 H_1] \\ \quad + \pi_0'^2 [(J_1 - \omega^2)(J_2 - \omega^2) - H_1 H_2], \end{cases}$$

$$(33)\quad \begin{cases} 0 = \mu_0'^2 [(J_2 - \omega^2) H_3 + (J_3 - \omega^2) H_2] \\ \quad + \nu_0'^2 [(J_3 - \omega^2) H_1 + (J_1 - \omega^2) H_3] \\ \quad + \pi_0'^2 [(J_1 - \omega^2) H_2 + (J_2 - \omega^2) H_1]. \end{cases}$$

wobei bezeichnet:

$$\begin{aligned} J_1 &= a(1 - \varkappa^2) + 2\varkappa . a', & H_1 &= 2\varkappa a - a'(1 - \varkappa^2), \\ J_2 &= b(1 - \varkappa^2) + 2\varkappa . b', & H_2 &= 2\varkappa b - b'(1 - \varkappa^2), \\ J_3 &= c(1 - \varkappa^2) + 2\varkappa . c', & H_3 &= 2\varkappa c - c'(1 - \varkappa^2). \end{aligned}$$

Wenn man aus (33) ω^2 in $\varkappa$ ausdrückt und den so erhaltenen Werth in (32) einsetzt, so folgt für $\varkappa$ eine Gleichung achten Grades, welche sich in der Form schreiben lässt:

$$(34)\quad 0 = \mu_0'^2 \nu_0'^2 \pi_0'^2 \left[\frac{J_1 (H_2 - H_3) + J_2 (H_3 - H_1) + J_3 (H_1 - H_2)}{H_1(\nu_0'^2 + \pi_0'^2) + H_2 (\pi_0'^2 + \mu_0'^2) + H_3 (\mu_0'^2 + \nu_0'^2)} \right]^2 + RS.$$

Dabei bedeutet:

$$S = H_2 H_3 \mu_0'^2 + H_3 H_1 \nu_0'^2 + H_1 H_2 \pi_0'^2,$$

$$R = 1 + \frac{J_1^2 (\nu_0'^2 + \pi_0'^2) + J_2^2 (\pi_0'^2 + \mu_0'^2) + J_3^2 (\mu_0'^2 + \nu_0'^2) + L}{[H_1 (\nu_0'^2 + \pi_0'^2) + H_2 (\pi_0'^2 + \mu_0'^2) + H_3 (\mu_0'^2 + \nu_0'^2)]^2},$$

$$\begin{aligned} L = {} & 2 J_2 J_3 (\nu_0'^2 \pi_0'^2 - \mu_0'^2) + 2 J_3 J_1 (\pi_0'^2 \mu_0'^2 - \nu_0'^2) \\ & + 2 J_1 J_2 (\mu_0'^2 \nu_0'^2 - \pi_0'^2). \end{aligned}$$

Der erste Theil der Gl. (34) ist beständig positiv, R ist auch stets positiv. Es ergibt sich nämlich, dass L Maxima und Minima erlangt an den Stellen:

$$\mu_0' = 0 \quad \text{oder} \quad \nu_0' = 0 \quad \text{oder} \quad \pi_0' = 0.$$

---

1) W. Voigt, l. c. p. 586.

Für $\mu_0' = 0$ ist aber:

$$R = 1 + \left\{ \frac{J_1 - J_2 \pi_0'^2 - J_3 \nu_0'^2}{H_1 + H_2 \pi_0'^2 + H_3 \nu_0'^2} \right\}^2,$$

also stets ist R positiv. Hieraus folgt, dass die reellen Wurzeln für $\varkappa$ nur an den Stellen liegen können, für die S einen gewissen negativen Werth hat. — Eine Untersuchung des Ganges der Function S ergiebt nun Folgendes. Ist:

$$\frac{a}{a'} > \frac{b}{b'} > \frac{c}{c'}, \quad \text{ferner:} \quad \frac{a}{a'} = a_0, \quad \frac{b}{b'} = b_0, \quad \frac{c}{c'} = c_0,$$

$$\varkappa_1 = -a_0 + \sqrt{a_0^2 + 1}, \qquad \varkappa_{-1} = -a_0 - \sqrt{a_0^2 + 1}.$$

$$\varkappa_2 = -b_0 + \sqrt{b_0^2 + 1}, \qquad \varkappa_{-2} = -b_0 - \sqrt{b_0^2 + 1},$$

$$\varkappa_3 = -c_0 + \sqrt{c_0^2 + 1}, \qquad \varkappa_{-3} = -c_0 - \sqrt{c_0^2 + 1},$$

so ist: $\qquad \varkappa_1 > \varkappa_2 > \varkappa_3, \qquad \varkappa_{-1} < \varkappa_{-2} < \varkappa_{-3}.$

Die $\varkappa_h$ sind positiv, die $\varkappa_{-h}$ negativ. S ist für $\varkappa = \varkappa_2$ und $\varkappa = \varkappa_{-2}$ negativ, für $\varkappa = \varkappa_1$, $-\varkappa_1$, k_3, $-\varkappa_3$ positiv, für $\varkappa = \infty$ auch positiv. Hieraus erkennt man, dass für die beiden positiven Wurzeln $\varkappa_1^0$ und $\varkappa_2^0$ von $\varkappa$ die Relation besteht: $\qquad \varkappa_3 < \varkappa_1^0 < \varkappa_2 < \varkappa_2^0 < \varkappa_1.$

Definirt man die optischen Axen dadurch, dass in der Gl. (25′) die beiden Wurzeln für Ω^2 zusammenfallen sollen, so sind dann sowohl die ω, als die $\varkappa$ gleich. Aus dem Vorigen ergibt sich, dass letzteres nur eintreten könnte, falls:

$$\varkappa_1^0 = \varkappa_2^0 = \varkappa_2$$

wäre. Für $\varkappa = \varkappa_2$ wird $H_2 = 0$, während H_3, H_1 von Null verschieden sind, die Gl. (34) für $\varkappa$ erfordert also $\nu_0 = 0$.

Damit wird die eine Wurzel von Ω^2 gleich A_2. Damit die andere ebenfalls zu A_2 wird, muss μ_0 und π_0 noch einer Gleichung mit complexen Coëfficienten genügen, welche also in zwei zerfällt. Da ausserdem $\mu_0^2 + \nu_0^2 + \pi_0^2 = 1$ ist, so müsste μ_0, ν_0, π_0 vier Gleichungen befriedigen. Optische Axen gibt es also in einem absorbirenden Krystalle rhombischen Systems nicht.[1]) Eine Ausnahme bildet

1) Anders gestalten sich die Verhältnisse bei geringer Absorption. In erster Annäherung hängt dann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gar nicht von der Absorption ab, sodass man zwei optische Axen erhält, in denen aber die Absorption für die beiden Wellensysteme verschieden ist, cf. W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 593. 1884.

nur der Fall, dass die a', b', c', resp. den a, b, c proportional seien. Dann gibt es zwei optische Axen, welche dieselbe Lage haben, als ob keine Absorption vorhanden wäre. Sind zwei der Werthe A_1, A_2, A_3 einander gleich, z. B. $A_1 = A_2$, so sind dadurch einaxige Krystalle definirt, ein Werth für ω und $\varkappa$ ist von der Richtung der Wellennormale unabhängig, der andere ist nur vom Winkel gegen die Axe ($\pi_0' = 1$) abhängig. In der Richtung der Axe fallen beide Werthe zusammen. Die Axe ist aber nach Früherem nur reell, falls die Absorptionsaxen s_1', s_2', s_3' mit den Axen s_1, s_2, s_3 coincidiren, und nur in diesem Falle erhält man einige Krystalle im eigentlichen Sinne. Es müssen dann zwei der Constanten a, b, c und die zwei entsprechenden der a', b', c' einander gleich sein.[1])

Das Hauptproblem.

Wir wollen uns zu unserem Hauptprobleme wenden, nämlich die Beschaffenheit des im Medium (2) gebrochenen und im Medium (1) reflectirten Lichtes aus der des im Medium (1) einfallenden Lichtes erschliessen. — Aus den Hauptgleichungen erhält man, ebenso wie früher die Gl. (23), jetzt:

$$(35)\left\{\begin{aligned} 0 = 1 &- [\mu^2(\alpha_{22}+\alpha_{33}) + \nu^2(\alpha_{33}+\alpha_{11}) + \pi^2(\alpha_{11}+\alpha_{22}) - 2\nu\pi\alpha_{23} \\ &- 2\pi\mu\alpha_{31} - 2\mu\nu\alpha_{12}] + [\mu^2+\nu^2+\pi^2][\mu^2(\alpha_{22}\alpha_{33}-\alpha_{23}^2) \\ &+ \nu^2(\alpha_{33}\alpha_{11}-\alpha_{31}^2) + \pi^2(\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2) + 2\nu\pi(\alpha_{12}\alpha_{13}-\alpha_{11}\alpha_{23}) \\ &+ 2\pi\mu(\alpha_{23}\alpha_{21}-\alpha_{22}\alpha_{31}) + 2\mu\nu(\alpha_{31}\alpha_{32}-\alpha_{33}\alpha_{12})]. \end{aligned}\right.$$

Die Zugehörigkeit zu verschiedenen Medien möge jetzt wieder durch obere Indices ausgedrückt werden. — Die Gleichheit der Verrückungen an der Grenzfläche erfordert:

$$(36)\qquad \mu^{(1)} = \mu^{(2)}, \qquad \nu^{(1)} = \nu^{(2)}.$$

Es sei nun zunächst das Medium (1) durchsichtig, so sind $\mu^{(1)}$ und $\nu^{(1)}$ reell und sind die Quotienten der Richtungs-

1) Liegen die Axen s_1', s_2', s_3' nicht auf den s_1, s_2, s_3, so erfordert die Bedingung $A_1 = A_2$ ganz andere Gleichheiten. Ein interessanter Specialfall bei kleiner Absorption, sodass man sich auf Glieder erster Ordnung in den Absorptionsconstanten beschränken kann, ist folgender: Es ist $a = b$, s_1 fällt mit s_1' zusammen, s_3' liegt zu s_3 wie eine optische Axe eines durchsichtigen Krystalles, dessen Constanten a', b', c' sind, zu der Axe der grössten oder kleinsten Elasticität.

cosinus der Wellennormale in die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des einfallenden Lichtes, sind also in unserem Falle als gegeben anzusehen, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine bekannte Function der Richtung ist. Die Gl. (35) ist daher eine biquadratische Gleichung für π. Nur die Wurzeln von π, für welche p' (es ist $\pi = p - ip'$) positiv ist, geben Wellen, deren Amplitude mit wachsendem z[1]) abnimmt, d. h. stellen das gebrochene Licht dar, während die Wurzeln von π, für welche p' negativ ist, einer Lichtbewegung angehören, welche im Medium (2) nach der Grenze hin einfällt. Wir denken uns einen Werth für π berechnet und in die Gleichungen für $u^{(2)}$, $v^{(2)}$, $w^{(2)}$ gesetzt. Fällt diese Bewegung auf einen anderen absorbirenden Krystall (3), der in einer beliebig liegenden Ebene an (2) angrenzt, so ist in dieser Grenzfläche die Amplitude A der Bewegung nicht mehr constant, sondern hat die Form:

$$A = A_0 \cdot e^{-(\varrho x + \sigma y + \tau z)},$$

wo ϱ, σ, τ bekannte Grössen sind. Wenn also die beiden angrenzenden Medien absorbirende sind, so muss man annehmen, dass auch m' und n' von Null verschiedene, aber bekannte Grössen sind. — Es sind in jedem Medium, die jetzt beide absorbirende seien, mehrere Lichtbewegungen möglich, sodass ist:

$$u^{(1)} = u_1^{(1)} + u_2^{(1)} + u_3^{(1)} + \cdots, \qquad u^{(2)} = u_1^{(2)} + u_2^{(2)} + u_3^{(2)} + \cdots$$

Wir wollen das Coordinatensystem so gewählt denken, dass für eine Welle $\nu = 0$ sei. Dann ist dies für alle Wellen der Fall. Man setze ferner:

$$\frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}} = \sin\varphi, \qquad \frac{\pi}{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}} = \cos\varphi.\text{[2])}$$

---

1) Es ist wie früher vorausgesetzt, dass z positiv im Medium (2), negativ im Medium (1) sei.

2) Das Zeichen der Wurzeln mit complexen Radikanten soll auf folgende Weise definirt werden: Ich verstehe unter $\sqrt{P + Qi}$ den Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}\Big[\sqrt{\sqrt{P^2+Q^2}+Q} + \sqrt{\sqrt{P^2+Q^2}-Q}$$
$$+ i\left\{\sqrt{\sqrt{P^2+Q^2}+Q} - \sqrt{\sqrt{P^2+Q^2}-Q}\right\}\Big],$$

wo alle hier auftretenden Wurzeln positiv genommen sein sollen.

φ ist complex. Es sei:

$$\varphi = \varphi_0 + i\varphi_0',$$

wo φ_0 und φ_0' reell seien. Setzt man:

$$\tfrac{1}{2}(e^{\varphi_0'} + e^{-\varphi_0'}) = \cos_h \varphi_0', \quad \tfrac{1}{2}(e^{\varphi_0'} - e^{-\varphi_0'}) = \sin_h \varphi_0',$$

so ist: $\sin\varphi = \sin\varphi_0 \cos_h\varphi_0' + i\cos\varphi_0 \sin_h\varphi_0'$,
$\cos\varphi = \cos\varphi_0 \cos_h\varphi_0' - i\sin\varphi_0 \sin_h\varphi_0'$.

Bezeichnet man den allen Wellensystemen gemeinsamen Werth von μ mit h, so wird die Gl. (35) zu:

$$(37) \left\{ \begin{array}{l} [\alpha_{11} - 2\alpha_{13}\operatorname{tg}\varphi + (\alpha_{33} - h^2)\operatorname{tg}^2\varphi][\alpha_{22} + (\alpha_{22} - h^2)\operatorname{tg}^2\varphi] \\ \qquad - (\alpha_{12} - \alpha_{23}\operatorname{tg}\varphi)^2(1 + \operatorname{tg}^2\varphi) = 0. \end{array} \right.$$

Man setze ferner:

$$\mathrm{M} = \mathrm{A}.\mathfrak{m}, \quad \mathrm{N} = \mathrm{A}.\mathfrak{n}, \quad \Pi = \mathrm{A}.\mathfrak{p}. \quad \mathfrak{m}^2 + \mathfrak{n}^2 + \mathfrak{p}^2 = 1$$

und führe einen Winkel ϑ ein, der definirt ist durch:

$$\mathfrak{m} = -\cos\vartheta\cos\varphi, \quad \mathfrak{n} = \sin\vartheta, \quad \mathfrak{p} = \cos\vartheta\sin\varphi,$$

so geht die Gl. (26) in eine Gleichung für ϑ über, der man nach einiger Rechnung die Gestalt geben kann:

$$(38) \qquad \operatorname{tg}\vartheta = \frac{h^2\sin^2\varphi - \alpha_{22}}{\alpha_{12}\cos\varphi - \alpha_{23}\sin\varphi}.$$

Diese Gleichungen haben ganz dieselbe Form, wie bei durchsichtigen Medien, und da auch die Grenzbedingungen denen bei durchsichtigen Mitteln analog sind, so kann ich mich im Folgenden ganz an die Kirchhoff'sche Arbeit anlehnen [1]). Nach (37) sind in jedem Mittel vier Wellensysteme möglich [2]); was einfallende und was gebrochene resp. reflectirte Wellen sind, ist einfach nach dem Zeichen von p', welches in $\operatorname{tg}\varphi$ auftritt, zu entscheiden. [3]) Da zwischen den acht auftretenden A vier Gleichungen bestehen, so sind vier

---

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 76 ff.

2) Dass es vier Wellensysteme gibt, folgt daraus, weil $\operatorname{tg}\vartheta$, welches die M, N, P, M', N', P' bestimmt, in Gemeinschaft mit $\operatorname{tg}\varphi_1$ eindeutig durch $\operatorname{tg}\varphi$ bestimmt ist, letzteres aber vier Werthe hat, vgl. Kirchhoff, l. c. p. 78.

3) Es bietet sich so ein Mittel, auch bei durchsichtigen Medien die einfallenden von den gebrochenen Wellen zu unterscheiden. Man führe zunächst complexe Ausdrücke ein, wie sie hier auftreten, und setze dann die Factoren von $i = 0$.

als unabhängig zu denken. Diese vier Gleichungen für die A, die aus den vier Grenzbedingungen fliessen, sind:

$$
(39)\left\{\begin{aligned}
&\sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(1)} \cos \varphi_n^{(1)} \cos \vartheta_n^{(1)} = \sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(2)} \cos \varphi_n^{(2)} \cos \vartheta_n^{(2)}, \\
&\sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(1)} \sin \vartheta_n^{(1)} = \sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(2)} \sin \vartheta_n^{(2)}, \\
&\sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(1)} \sin \varphi_n^{(1)} \cos \vartheta_n^{(1)} = \sum_{n=1}^{n=4} \mathrm{A}_n^{(2)} \sin \varphi_n^{(2)} \cos \vartheta_n^{(2)}, \\
&\sum_{n=1}^{n=4} \frac{\mathrm{A}_n^{(1)}}{\sin \varphi_n^{(1)}} \left[\sin \vartheta_n^{(1)} (\alpha_{11}^{(1)} \cos \varphi_n^{(1)} - \alpha_{13}^{(1)} \sin \varphi_n^{(1)}) + \alpha_{12}^{(1)} \cos \vartheta_n^{(1)}\right] \\
&= \sum_{n=1}^{n=4} \frac{\mathrm{A}_n^{(2)}}{\sin \varphi_n^{(2)}} \left[\sin \vartheta_n^{(2)} (\alpha_{11}^{(2)} \cos \varphi_n^{(2)} - \alpha_{13}^{(2)} \sin \varphi_n^{(2)}) + \alpha_{12}^{(2)} \cos \vartheta_n^{(2)}\right].
\end{aligned}\right.
$$

Um auf Fälle zu kommen, die der Beobachtung zugänglich sind, muss man gewisse drei von den A gleich Null setzen, und zwar will man aus einer einzigen im Medium $^{(1)}$ einfallenden Welle die in $^{(1)}$ reflectirte und in $^{(2)}$ gebrochene Lichtbewegung finden, so muss das eine $\mathrm{A}^{(1)}$, welches auch noch einfallendem Licht, und ferner die beiden $\mathrm{A}^{(2)}$, welche im Medium $^{(2)}$ nach der Grenze hin einfallendem Licht entsprechen, Null setzen, während das andere $\mathrm{A}^{(1)}$, welches in $^{(1)}$ einfallendem Licht entspricht, als gegeben anzusehen ist. Die Formeln (37), (38) und (39) enthalten so das Problem der Reflexion und Brechung gelöst für zwei absorbirende krystallinische Medien mit beliebig liegenden Absorptionsaxen.

Ein Medium ist durchsichtig und isotrop.

Die Formeln sollen nun dahin specialisirt werden, dass das Medium $^{(1)}$ durchsichtig und isotrop ist, etwa Luft. Es ist dann:

$$
\alpha_{11}^{(1)} = \alpha_{22}^{(1)} = \alpha_{33}^{(1)} = K \text{ (reell)}, \quad \alpha_{12}^{(1)} = \alpha_{23}^{(1)} = \alpha_{31}^{(1)} = 0.
$$

Wir wollen ferner $K = 1$ setzen, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in Luft $= 1$ setzen. Wäre im

Medium $^{(1)}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ω^2, so wären in den folgenden Formeln statt der Constanten α stets die Verhältnisse α/ω^2 zu setzen. Die Gleichung (37) für tg φ liefert dann die Wurzeln:

$$\varphi_1^{(1)} = \varphi, \quad \varphi_2^{(1)} = \varphi, \quad \varphi_3^{(1)} = \pi - \varphi, \quad \varphi_4^{(1)} = \pi - \varphi.$$ [1]

φ sei der Einfallswinkel. Die Gleichung (38) für tg ϑ nimmt die Form $0/0$ an, ϑ ist also unbestimmt. Es ist erlaubt, zu setzen:

$$\vartheta_1^{(1)} = 0, \quad \vartheta_2^{(1)} = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta_3^{(1)} = 0, \quad \vartheta_4^{(1)} = \frac{\pi}{2}.$$

Die unteren Indices $_1$ und $_2$ bedeuten einfallende Wellen, die unteren $_3$ und $_4$ reflectirte.

Setzt man diese Werthe in die Gleichungen (39), so wird daraus:

$$(40) \begin{cases} (A_1^{(1)} - A_3^{(1)}) \cos\varphi = \sum_{n=1}^{n=4} A_n^{(2)} \cos\varphi_n^{(2)} \cos\vartheta_n^{(2)}. \\ (A_2^{(1)} + A_4^{(1)}) \quad = \quad \sum_{n=1}^{n=4} A_n^{(2)} \sin\vartheta_n^{(2)}, \\ (A_1^{(1)} + A_3^{(1)}) \sin\varphi = \sum_{n=1}^{n=4} A_n^{(2)} \sin\varphi_n^{(2)} \cos\vartheta_n^{(2)}, \\ (A_2^{(1)} - A_4^{(1)}) \operatorname{cotg}\varphi = \sum_{n=1}^{n=4} \frac{A_n^{(2)}}{\sin\varphi_n^{(2)}} \left[\sin\vartheta_n^{(2)} (\alpha_{11}^{(2)} \cos\varphi_n^{(2)} \right. \\ \qquad \left. - \alpha_{13}^{(2)} \sin\varphi_n^{(2)}) + \alpha_{12}^{(2)} \cos\vartheta_n^{(2)}\right]. \end{cases}$$

Die Gleichungen werden am einfachsten, wenn im Medium $^{(2)}$ drei der $A = 0$ sind, das vierte der $A^{(2)}$ kann unbeschadet der Allgemeinheit $= 1$ gesetzt werden.

Die A sind zwar im allgemeinen complex, da aber in dem von uns betrachteten Falle die $A^{(1)}$ dem einen $A^{(2)}$ pro-

1) Es macht im Folgenden einen Unterschied, ob man $\pi - \varphi$ oder $-\varphi$ für $\varphi_3^{(1)}$ und $\varphi_4^{(1)}$ setzt, da die sin und cos dadurch ihr Zeichen wechseln. Bei der hier getroffenen Verfügung haben bei streifender Incidenz die Componenten des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten Lichtes gegen die des parallel derselben polarisirten Lichtes die Verzögerung Null, bei senkrechter Incidenz die Verzögerung π. Umgekehrt wäre es für $\varphi_3^{(1)} = -\varphi$. Letztere Verfügung macht Neumann.

portional sind, so können die Werthe für $A^{(1)}$, die einem complexen Werthe:

$$A^{(2)} = P + Qi$$

entsprechen, aus den Werthen, welche

$$A^{(2)} = 1$$

entsprechen, einfach durch Multiplication mit $P + Qi$ hergeleitet werden.

Setzt man $\varphi^{(2)} = \chi$, so nehmen die Formeln (40) die Gestalt an (die A beziehen sich von nun an nur auf das durchsichtige Medium):

$$(41) \begin{cases} (A_1 - A_3) \cos \varphi = \cos \chi \cos \vartheta, \\ (A_2 + A_4 \qquad = \sin \vartheta, \\ (A_1 + A_3) \sin \varphi = \sin \chi \cos \vartheta, \\ (A_2 - A_4) \operatorname{cotg} \varphi = \frac{1}{\sin \chi} [\sin \vartheta (\alpha_{11} \cos \chi - \alpha_{13} \sin \chi) + \alpha_{12} \cos \vartheta]. \end{cases}$$

Es war von den $A^{(2)}$ eines $= 1$ gesetzt. Dies muss natürlich in unserem Falle einer gebrochenen Welle entsprechen. Es ist also im allgemeinen nach Gleichung (38) χ eine zweideutige Function von φ, da die beiden Wurzeln [1]) ausgesucht werden, für welche p' positiv ist. Ebenso sind ϑ, also auch $A_1 \ldots A_4$ zweideutige Functionen von φ. Es soll nun im Folgenden mit A^o, χ^o, ϑ^o das eine Wurzelsystem, mit A^e, χ^e, ϑ^e das andere bezeichnet werden. Analog der Bezeichnung bei durchsichtigen Krystallen soll das erstere sich auf die ordinäre Welle (Index o), das letztere sich auf die extraordinäre Welle (Index e) beziehend genannt werden. Es sei E_p die Amplitude des einfallenden Lichtes, welches parallel zur Einfallsebene polarisirt ist (für welches also $v = 0$ ist), E_s sei die Amplitude des einfallenden Lichtes, welches senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist (in früherer Bezeichnung N), ebenso seien R_p und R_s die Componenten des parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes. D_o und D_e seien die Amplituden der ordinären und extraordinären Welle

1) Auf eine Untersuchung der Frage, wieviel der Wurzeln von $\operatorname{tg} \varphi$ ein positives p' ergeben, lasse ich mich hier nicht ein; man müsste dazu aus (37) die Gleichung für p' allein bilden und diese ist viel complicirter als die Gleichung (34) für x. In den nachher angewandten Fällen ist es erwiesen, dass es zwei positive p' gibt.

im Krystall (also nach früherer Bezeichnung $A_o^{(2)}$ und $A_e^{(2)}$. Da für die unteren Indices $_1$ und $_3$ $\vartheta = 0$ ist (parallel zur Einfallsebene), für die Indices $_2$ und $_4$ $\vartheta = \pi/2$ ist (senkrecht zur Einfallsebene), so ist für $D_e = 0$, $D_o = 1$:

$$E_p = A_1{}^o, \qquad R_p = A_3{}^o,$$

d. h. wenn D_o von 1 verschieden ist:

$$E_p = A_1{}^o D_o, \qquad R_p = A_3{}^o D_o.$$

Ebenso ist für $D_o = 0$:

$$E_p = A_1{}^e D_e, \qquad R_p = A_3{}^e D_e.$$

Analog für E_s und R_s, nur dass an Stelle der Indices 1 und 3 resp. 2 und 4 treten. Nach dem Princip der Coexistenz kleiner Bewegungen folgt für den allgemeinen Fall, dass D_o und D_e beide von Null verschieden sind:

$$E_p = A_1{}^o D_o + A_1{}^e D_e, \qquad E_s = A_2{}^o D_o + A_2{}^e D_e,$$
$$R_p = A_3{}^o D_o + A_3{}^e D_e, \qquad R_s = A_4{}^o D_o + A_4{}^e D_e.$$

Wir wollen hier R_p, R_s, D_o, D_e aus E_p und E_s berechnen; obige Formeln schreiben sich dazu:

Für $A_1{}^o A_2{}^e - A_2{}^o A_1{}^e = L$, ist:

$$(42) \begin{cases} L D_o = A_2{}^e E_p - A_1{}^e E_s, \qquad L D_e = - A_2{}^o E_p + A_1{}^o E_s, \\ L R_p = (A_3{}^o A_2{}^e - A_3{}^e A_2{}^o) E_p - (A_3{}^o A_1{}^e - A_3{}^e A_1{}^o) E_s, \\ L R_s = (A_4{}^o A_2{}^e - A_4{}^e A_2{}^o) E_p - (A_4{}^o A_1{}^e - A_4{}^e A_1{}^o) E_s. \end{cases}$$

Physikalische Bedeutung der hier auftretenden complexen Grössen.

Bei durchsichtigen Krystallen wird der Polarisationswinkel Φ nach Kirchhoff so definirt, dass für $\varphi = \Phi$ R_p/R_s von E_p/E_s unabhängig sein soll, d. h. dass natürliches Licht durch die Reflexion zu polarisirtem wird. Dies erfordert eine Relation zwischen den A. Da derselben hier (in complexer Form) zwei Gleichungen entsprechen, so folgt, dass es einen Polarisationswinkel für absorbirende Krystalle nicht gibt, da man den beiden Gleichungen durch Verfügung über den Einfallswinkel φ allein nicht genügen kann. Jene Relation zwischen den A lautet:

$$(A_3{}^o A_2{}^e - A_2{}^o A_3{}^e)(A_4{}^o A_1{}^e - A_1{}^o A_4{}^e)$$
$$- (A_3{}^o A_1{}^e - A_1{}^o A_3{}^e)(A_4{}^o A_2{}^e - A_2{}^o A_4{}^e) = 0.$$

Man kann dies in der Form schreiben:

$$L (A_3{}^o A_4{}^e - A_4{}^o A_3{}^e) = 0,$$

oder da L nicht Null sein kann, da sonst D_o und D_e unendlich würden, so folgt:

$$A_3^o A_4^e - A_4^o A_3^e = 0.$$

Wir wollen uns zunächst die Bedeutung eines Quotienten zweier complexer Amplituden klar machen. Es sei:

$$\mathrm{E} = E + iE', \quad \mathrm{E}' = E - iE',$$
$$\mathrm{H} = H + iH', \quad \mathrm{H}' = H - iH',$$

wo E, E', H, H' reell seien. E soll die Amplitude einer Lichtbewegung sein, letztere ist also, wenn τ die Bedeutung einer gewissen Constanten hat (nicht wie früher $2\pi T$), an einem festen Punkte gegeben durch:

$$u_e = \mathrm{E}\, e^{\frac{it}{\tau}} + \mathrm{E}'\, e^{-\frac{it}{\tau}}$$
$$= 2E \cos\frac{t}{\tau} - 2E' \sin\frac{t}{\tau} = 2\sqrt{E^2 + E'^2} \cos\left(\frac{t}{\tau} + \varDelta_e\right),$$

wo gesetzt ist:

$$E = \sqrt{E^2 + E'^2} . \cos \varDelta_e, \quad E' = \sqrt{E^2 + E'^2} . \sin \varDelta_e .$$

Ebenso ist: $\quad u_h = 2\sqrt{H^2 + H'^2} \cos\left(\frac{t}{\tau} + \varDelta_h\right).$

Sind für die beiden Verrückungen u_e und u_h, $\tau = \tau'$, so bedeutet $\varDelta_e - \varDelta_h$ die Verzögerung des Strahles H gegen den Strahl E. Setzen wir dieselben gleich $\varDelta_{he}$, so wird:

$$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{H}} = \frac{\sqrt{E^2 + E'^2}}{\sqrt{H^2 + H'^2}} . e^{i\varDelta_{he}} .$$

Fallen nun beide Strahlen E und H zusammen, so kann man $\varDelta_{he}$ direct messen, z. B. mit dem Babinet'schen Compensator. $\sqrt{E^2 + E'^2}/\sqrt{H^2 + H'^2}$ bedeutet dann das Azimuth der wieder hergestellten Polarisation. Diese Bedingungen sind erfüllt bei dem reflectirten Lichte, und wir wollen setzen:

$$\frac{\mathrm{R}_s}{\mathrm{R}_p} = \varrho\, e^{i\varDelta} = \operatorname{tg}\psi\, e^{i\varDelta}, \tag{43}$$

wo ϱ und $\varDelta$ die angegebenen Bedeutungen haben. Für den Quotienten D_o/D_e gilt dies nicht, da für ihn nicht $\tau = \tau'$ zu setzen ist, und die Strahlen auch nicht zusammenfallen.

Bei den Beobachtungen lässt man in der Regel geradlinig polarisirtes Licht im Azimuth 45° einfallen. E_p und E_s sind also reell (da Strahlen parallel und senkrecht zur Ein-

fallsebene keine gegenseitige Verzögerung haben) und einander gleich. Es sei:

$$E_p = 1, \qquad E_s = 1.$$

Der sogenannte Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ wird dadurch definirt, dass für ihn $\Delta = \pi/2$ ist, das Hauptazimuth $\overline{\psi}$ ist dann das zugehörige ψ, d. h. für $\varphi = \overline{\varphi}$ ist:

$$\frac{R_s}{R_p} = i\overline{\varrho} = i \operatorname{tg} \overline{\psi}.$$

Man kann die Gleichung für $\overline{\varphi}$ leicht bilden, indem man den reellen Theil von $R_p/R_s = 0$ setzt. $\overline{\varphi}$ ist vom Azimuth des einfallenden Lichtes abhängig. In unserem Falle, wo dasselbe $\pi/4$ beträgt: folgt aus den Gleichungen (42):

$$\frac{R_s}{R_p} = \frac{A_4{}^o(A_2{}^e - A_1{}^e) - A_4{}^e(A_2{}^o - A_1{}^o)}{A_3{}^o(A_2{}^e - A_1{}^e) - A_3{}^e(A_2{}^o - A_1{}^o)}.$$

Wenn man die Absorptionsconstanten a', b', c' des Krystalls immer kleiner werden lässt, während a, b, c ungeändert bleiben, so muss sich $\overline{\varphi}$ einem gewissen Grenzwerth $\overline{\varphi}_0$ nähern, der erreicht wird für $a' = b' = c' = 0$. Man kann nun fragen, ob $\overline{\varphi}_0 = \Phi$ ist, wo Φ der Polarisationswinkel des durchsichtigen Krystalls mit den Constanten a, b, c bedeutet. Setzt man:

$$\mathrm{A}_n^o = A_n^o + i A_n'^o, \qquad \mathrm{A}_n^e = A_n + i A_n'^e,$$

wo $A_n{}^o, \ldots$ reell seien, so folgt $\overline{\varphi}_0$ aus der Gleichung:

$$A_4{}^o(A_2{}^e - A_1{}^e) - A_4{}^e(A_2{}^o - A_1{}^o) = 0,$$

während nach früherem Φ folgt:

$$A_3{}^o A_4{}^e - A_4{}^o A_3{}^e = 0.$$

Man sieht, dass Φ mit $\overline{\varphi}_0$ nur coincidirt, entweder wenn $\mathrm{A}_4{}^o = 0$, oder wenn $\mathrm{A}_4{}^e = 0$ ist. Dies ist der Fall bei isotropen Medien, also bei Metallen und bei den Krystallen dann, wenn die Einfallsebene mit einer Symmetrieebene coincidirt. Dabei ist bei den einaxigen Krystallen jeder Hauptschnitt eine solche. — Also nur bei den Metallen und in den angegebenen Fällen auch bei den Krystallen entspricht so der Haupteinfallswinkel des absorbirenden Mediums dem Polarisationswinkel des durchsichtigen.

Es ist nicht vortheilhaft, die Gleichung für den Haupteinfallswinkel in der angegebenen Weise aufzustellen, der Ausdruck $\mathrm{R}_s/\mathrm{R}_p$ selbst ist nicht so bequem als Function von φ auszudrücken, als vielmehr:

$$\left(\frac{1-\frac{\mathrm{R}_s}{\mathrm{R}_p}}{1+\frac{\mathrm{R}_s}{\mathrm{R}_p}}\right)^2 = M - Ni, \tag{44}$$

wo M und N reell seien. M und N sind Functionen des Einfallswinkels φ und der Constanten α_{hk}. Für $\varphi = \overline{\varphi}$ ist $\mathrm{R}_s/\mathrm{R}_p = i \operatorname{tg} \overline{\psi}$, M und N mögen zu $\overline{M}$ und $\overline{N}$ werden. Dann ist: $(\overline{M}-\overline{N}i)(\overline{M}+\overline{N}i) = 1$, oder:

$$\overline{M}^2 + \overline{N}^2 = 1. \tag{45}$$

Dies ist also die Gleichung für den Haupteinfallswinkel. Ferner ist, wie man sich leicht überzeugt:

$$\overline{M} = \cos 4\overline{\psi}, \qquad \overline{N} = \sin 4\overline{\psi}. \tag{46}$$

d. h. das Hauptazimuth $\overline{\psi}$ ist so auch bestimmt. Um ψ und Δ bei beliebigem φ zu berechnen, dienen die leicht abzuleitenden Formeln: Man setze:

$$M^2 + N^2 = \operatorname{tg}^4 \mu, \qquad \frac{N}{M} = \operatorname{tg} 2\nu, \qquad \cos\nu \sin 2\mu = \cos\sigma,$$

so wird:

$$\psi = \tfrac{1}{2}\sigma,$$

$$\operatorname{tg}\Delta = \sin\nu \operatorname{tg} 2\mu. \tag{47}$$

Die Gesammtintensität des reflectiven Lichtes eines im beliebigen Azimuth polarisirten einfallenden Strahles wird gegeben durch:

$$\tfrac{1}{2}[\mathrm{R}_p \mathrm{R}_p' + \mathrm{R}_s \mathrm{R}_s'] = J. \tag{48}$$

Dabei bezeichnen die stehenden Buchstaben immer complexe Grössen, die mit Strichen versehenen die zu ihnen conjugirten.

Fällt natürliches Licht ein, so ist die reflectirte Gesammtintensität J' gemäss Formel (42):

$$\left\{\begin{aligned} 4\mathrm{L}\mathrm{L}'J' = {} & (\mathrm{A}_3^o \mathrm{A}_2^e - \mathrm{A}_3^e \mathrm{A}_2^o)(\mathrm{A}_3'^o \mathrm{A}_2'^e - \mathrm{A}_3'^e \mathrm{A}_2'^o) \\ & + (\mathrm{A}_3^o \mathrm{A}_1^e - \mathrm{A}_3^e \mathrm{A}_1^o)(\mathrm{A}_3'^o \mathrm{A}_1'^e - \mathrm{A}_3'^e \mathrm{A}_1'^o) \\ & + (\mathrm{A}_4^o \mathrm{A}_2^e - \mathrm{A}_4^e \mathrm{A}_2^o)(\mathrm{A}_4'^o \mathrm{A}_2'^e - \mathrm{A}_4'^e \mathrm{A}_2'^o) \\ & + (\mathrm{A}_4^o \mathrm{A}_1^e - \mathrm{A}_4^e \mathrm{A}_1^o)(\mathrm{A}_4'^o \mathrm{A}_1'^e - \mathrm{A}_4'^e \mathrm{A}_1'^o). \end{aligned}\right. \tag{49}$$

Metallreflexion.

Wir werden nun die Formeln (41), die bis dahin noch allgemein für den Fall gelten, dass das Medium 1 durchsichtig und isotrop, 2 ein absorbirender Krystall ist, dessen Absorptionsaxen eine beliebige Lage gegen die Elasticitätsaxen haben, anwenden darauf, dass auch 2 isotrop ist, d. h. die Formeln für die Metallreflexion ableiten.

Es ist zu setzen:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha = a + ia', \qquad \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{12} = 0.$$

Gemäss (37) wird:

$$\sin\chi^o = \sin\chi^e = \sqrt{\alpha}\,.\sin\varphi. \tag{50}$$

Die Gl. (38) erscheint in der Form $^0/_0$, man kann setzen:

$$\vartheta^o = 0, \qquad \vartheta^e = \frac{\pi}{2}.$$

So werden die Gleichungen für die A nach (41):

$$(51)\quad\begin{cases} (A_1{}^o - A_3{}^o)\cos\varphi = \cos\chi\,^{1)}, & A_2{}^o + A_4{}^o = 0, \\ (A_1{}^o + A_3{}^o)\sin\varphi = \sin\chi, & A_2{}^o - A_4{}^o = 0. \\ (A_1{}^e - A_3{}^e)\cos\varphi = 0, & A_2{}^e + A_4{}^e = 1. \\ (A_1{}^e + A_3{}^e)\sin\varphi = 0, & (A_2{}^e - A_4{}^e)\operatorname{ctg}\varphi = \alpha\operatorname{ctg}\chi. \end{cases}$$

Hieraus folgt:

$$A_1{}^o = \frac{\sin(\varphi+\chi)}{\sin 2\varphi}, \qquad A_3{}^o = -\frac{\sin(\varphi-\chi)}{\sin 2\varphi},$$

$$A_2{}^o = A_4{}^o = 0, \qquad A_1{}^e = A_3{}^e = 0,$$

$$A_2{}^e = \frac{\sin(\varphi+\chi)\cos(\varphi-\chi)}{\sin 2\varphi}, \qquad A_4{}^e = \frac{\cos(\varphi+\chi)\sin(\varphi-\chi)}{\sin 2\varphi}.$$

Formel (42) ergibt daher als gebrochene und reflectirte Amplituden:

$$(52)\quad\begin{cases} D_o = E_p\,\dfrac{\sin 2\varphi}{\sin(\varphi+\chi)}, & D_s = E_s\,\dfrac{\sin 2\varphi}{\sin(\varphi+\chi)\cos(\varphi-\chi)}, \\ R_p = -E_p\,\dfrac{\sin(\varphi-\chi)}{\sin(\varphi+\chi)}, & R_s = E_s\,\dfrac{\operatorname{tg}(\varphi-\chi)}{\operatorname{tg}(\varphi+\chi)}. \end{cases}$$

Es soll nun das Azimuth des einfallenden Lichtes 45° betragen, d. h. es ist $E_p = E_s$. Dann ist:

$$\frac{R_s}{R_p} = -\frac{\cos(\varphi+\chi)}{\cos(\varphi-\chi)},$$

---

1) Bezüglich der Differenz der Zeichen gegenüber den sonst üblichen Formeln bei durchsichtigen Medien s. Anm. p. 607.

und nach Formel (44) und (50) ist:

$$(53)\qquad M - Ni = \operatorname{ctg}^2\varphi \, \frac{1 - \varepsilon \sin^2\varphi}{\varepsilon \sin^2\varphi},$$

welches ergibt:

$$M = \operatorname{ctg}^2\varphi \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} \cdot \frac{1}{\sin^2\varphi} - 1 \right), \qquad N = \frac{\operatorname{ctg}^2\varphi}{\sin^2\varphi} \cdot \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2}.$$

Nach früher Gesagtem ist die Gleichung für den Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$: $\quad M^2 + N^2 = 1.$

Dieses ergibt nun:

$$(54)\qquad \operatorname{tg}^6\overline{\varphi} - \operatorname{tg}^4\overline{\varphi} + \operatorname{tg}^2\overline{\varphi} \, \frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} - \frac{1}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} = 0.$$

Wenn ε und ε' sehr klein sind, so folgen hieraus drei reelle Wurzeln für $\operatorname{tg}^2\overline{\varphi}$, von denen aber nur eine positiv ist. Sind ε und ε' grösser, so gibt es nur eine reelle Wurzel für $\operatorname{tg}^2\overline{\varphi}$, es gibt also nur einen Haupteinfallswinkel.

Gemäss Formel (46) wird das Hauptazimuth $\overline{\psi}$ gegeben durch:

$$\cos 4\overline{\psi} = \operatorname{ctg}^2\overline{\varphi} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} \cdot \frac{1}{\sin^2\overline{\varphi}} - 1 \right), \qquad \sin 4\overline{\psi} = \frac{\operatorname{ctg}^2\overline{\varphi}}{\sin^2\overline{\varphi}} \cdot \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2}.$$

Es ist ein von Brewster ausgesprochener Satz, dass für den Haupteinfallswinkel das Verhältniss des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu dem parallel derselben polarisirten ein Minimum erreicht. Wir wollen sehen, ob der Satz nach obigen Formeln gültig ist. Nach (47) ist:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \tfrac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}, \qquad -\sin\sigma \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \cos\nu \cos 2\mu \, 2 \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} - \sin\nu \sin 2\mu \frac{\partial \nu}{\partial \varphi}.$$

Für $\varphi = \overline{\varphi}$ ist: $\mu = \frac{\pi}{4}$, d. h. $\cos 2\mu = 0$, also: $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \frac{\partial \nu}{\partial \varphi}$, da $\sigma = \nu$ wird. Es ist nun:

$$\frac{\partial \nu}{\partial \varphi} = \frac{M \frac{\partial N}{\partial \varphi} - N \frac{\partial M}{\partial \varphi}}{M^2} \cos^2 2\nu.$$

Für den Haupteinfallswinkel ist aber:

$$M^2 = \cos^2 2\nu, \qquad M \frac{\partial N}{\partial \varphi} - N \frac{\partial M}{\partial \varphi} = 2 \sin 4\overline{\psi} \operatorname{ctg}^3\overline{\varphi},$$

folglich ist:

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right]_{\varphi = \overline{\varphi}} = \sin 4\overline{\psi} \operatorname{ctg}^3 H.$$

Da dieser Ausdruck positiv ist, so folgt hieraus, dass der Brewster'sche Satz nicht gilt, und dass das Mini-

mum von ψ bei Metallen immer für einen Einfallswinkel stattfindet, welcher kleiner als der Haupteinfallswinkel ist.

Folgende Formeln dienen zur Berechnung der Constanten a und a' aus beobachteten ψ und Δ bei beliebigem Einfallswinkel. Setzt man:

$$(57) \qquad \frac{1-\frac{R_s}{R_p}}{1+\frac{R_s}{R_p}} = A - Bi, \quad \text{so ist:}$$

$$(58) \qquad A = \frac{\cos 2\psi}{1+\sin 2\psi \cos \Delta}, \qquad B = \frac{\sin 2\psi \sin \Delta}{1+\sin 2\psi \cos \Delta},$$

andererseits ist, da $M - Ni = (A - Bi)^2$, nach Formel (53):

$$\frac{\sqrt{1-a\sin^2\varphi}}{\sqrt{a}\sin\varphi} = \operatorname{tg}\varphi\,(A - Bi).$$

Setzt man: $\operatorname{tg} P = \operatorname{tg}^2\chi\,(A^2 + B^2)$, $\quad \operatorname{tg} Q = \frac{B}{A}$, so wird:

$$(59) \quad a = \frac{\cos^2 P}{\sin^2\varphi}\cdot\frac{1+\operatorname{tg} P\cos 2Q}{1+\sin 2P\cos 2Q}, \qquad a' = \tfrac{1}{2}\cdot\frac{1}{\sin^2\varphi}\cdot\frac{\sin 2P \sin 2Q}{1+\sin 2P \cos 2Q}.$$

Ich schreibe diese Formeln hier so allgemein hin, um mich später bei den Krystallen, wo sie wieder auftreten, nur dass A und B nicht die einfache Form wie in (58) haben, sondern in complicirter Weise von den beobachbarten Grössen abhängen, darauf berufen zu können. — Hier für Metalle wird nach (58):

$$\operatorname{tg} P = \operatorname{tg}^2\varphi\,\frac{1-\sin 2\psi\cos\Delta}{1+\sin 2\psi\cos\Delta}, \qquad \operatorname{tg} Q = \sin\Delta\operatorname{tg} 2\psi.$$

Ist der Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ und das Hauptazimuth $\overline{\psi}$ beobachtet, so schreiben sich die Gleichungen (59) auch:

$$(60) \quad a = \frac{\cos^2 P}{\sin^2\overline{\varphi}}\cdot\frac{1+\operatorname{tg} P\cos 4\overline{\psi}}{1+\sin 2P\cos 4\overline{\psi}}, \qquad a' = \frac{1}{2\sin^2\overline{\varphi}}\cdot\frac{\sin 2P \sin 4\overline{\psi}}{1+\sin 2P\cos 4\overline{\psi}},$$

für $\qquad \operatorname{tg} P = \operatorname{tg}^2\overline{\varphi}.$

Diese Formeln sind bequem bei der Anwendung Gauss'scher Logarithmen, bei denen man zu $\log p$ den $\log(1+p)$ sofort findet.

Man kann auch anders verfahren. Es ist nach (53):

$$(61)\qquad M - Ni = \mathrm{ctg}^2\varphi\left(\frac{1}{\alpha \sin^2\varphi} - 1\right),$$

dabei ist:

$$M = \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}, \qquad N = \frac{\sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}.$$

Nach (61) ist: $\frac{1}{\alpha} = \sin^2\varphi\left(1 + \frac{M - Ni}{\mathrm{ctg}^2\varphi}\right).$

Setzt man nun: $\frac{1}{\alpha} = P \, . \, e^{ip},$

d. h.:

$$P^2 = \sin^4\varphi\left\{1 + 2\,\mathrm{tg}^2\varphi\,\frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2\Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos\Delta)^2} + \mathrm{tg}^4\varphi\left(\frac{1 - \sin 2\psi\cos\Delta}{1 + \sin 2\psi \cos\Delta}\right)^2\right\},$$

$$\mathrm{tg}\, p = -\frac{\sin 4\psi \sin\Delta}{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2\Delta},$$

so wird: $a = \frac{\cos p}{P}, \qquad a' = \frac{\sin p}{P}.$

Diese Formeln sind besonders anzuwenden, wenn man nicht die a und a', sondern die Constanten n und $\varkappa$, welche Hr. Voigt[1]) einführt, berechnen will. Die n und $\varkappa$ drücken sich in folgender Weise in den a und a' aus:

$$\varkappa = \frac{-a + \sqrt{a^2 + a'^2}}{a'}, \qquad \frac{1}{n^2} = a(1 - k^2) + 2a'k.$$

Dann wird: $\varkappa = \mathrm{tg}\,\tfrac{1}{2}p,$

und man kommt zu den Formeln, welche Hr. Voigt[2]) gegeben hat. Dabei ist der dort eingeführte Winkel 2χ gleich dem hier stehenden p. — Ich habe die Constanten n und $\varkappa$ nicht hier eingeführt, weil sie sich nur durch Recurriren auf den Fall der Lichtbewegung mit in der Wellenebene constanter Amplitude ergeben. Dies hat bei Krystallen eine noch grössere Schwierigkeit, als bei den Metallen, denn man muss dort zu jeder Welle erst noch die zugehörige Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei senkrechter Incidenz berechnen.

Einaxige Krystalle.

Wir wollen annehmen, es sei das Medium (2) ein einaxiger Krystall. Wählen wir zur Axe die Richtung s_1,

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 109. 1884.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 242. 1887.

welche mit den Coordinatenaxen Winkel einschliesst, deren Cosinus resp. p, q, r seien, so ist:

$$\begin{array}{ll}
a = b, & a' = b', \\
a_{11} = a + (c-a)p^2, & a'_{11} = a' + (c'-a')p^2, \\
a_{22} = a + (c-a)q^2, & a'_{22} = a' + (c'-a')q^2, \\
a_{33} = a + (c-a)r^2, & a'_{33} = a' + (c'-a')r^2, \\
a_{23} = (c-a)qr, & a'_{23} = (c'-a')qr, \\
a_{31} = (c-a)rp, & a'_{31} = (c'-a')rp, \\
a_{12} = (c-a)pq, & a'_{12} = (c'-a')pq, \\
\alpha_{hk} = a_{hk} + i a'_{hk}, & \alpha'_{hk} = a_{hk} - i a'_{hk},
\end{array}$$

$$\alpha = a + ia', \quad \alpha' = a - ia', \quad \gamma = c + ic', \quad \gamma' = c - ic'.$$

Die Gleichung für χ zerfällt in zwei; nämlich in:

$$\sin^2\chi^o = \frac{\alpha}{h^2} = \alpha \sin^2\varphi, \quad \text{d. h.} \quad \sin\chi^o = \sqrt{\alpha}\sin\varphi,$$

und in:

(62) $r^2(\gamma-\alpha)-\gamma+2rp(\gamma-\alpha)\operatorname{tg}\chi^e+[p^2(\gamma-\alpha)+h^2-\gamma]\operatorname{tg}^2\chi^e=0.$

Führt man die Winkel v und w[1]) ein, definirt durch:

$$p = \sin v \sin w, \quad q = \cos v, \quad r = \sin v \cos w,$$

so wird die Gleichung für χ^e:

$$(63)\ \begin{cases} \gamma + (\alpha-\gamma)\sin^2 v\cos^2 w + (\alpha-\gamma)\sin^2 v \sin 2w \operatorname{tg}\chi^e \\ \quad + [(\alpha-\gamma)\sin^2 v \sin^2 w + \gamma - h^2]\operatorname{tg}^2\chi^e = 0, \end{cases}$$

oder auch: $h^2\sin^2\chi^e = \gamma + (\alpha-\gamma)\sin^2 v\cos^2(\chi^e - w).$

Aus (38) folgt:

$$(64)\qquad \operatorname{tg}\vartheta^o = \frac{1}{\operatorname{tg} v \sin(\chi^o - w)},$$

$$(65)\qquad \operatorname{tg}\vartheta^e = -\operatorname{tg} v \sin(\chi^e - w).\text{[2])}$$

Wie die Formeln für die Amplituden des reflectirten und gebrochenen Lichtes für beliebige Lage der Grenze und der Einfallsebene aus dem Formelsystem (41) abzuleiten sind, ist klar. Ich will aber hier nur einige Fälle behandeln, wie sie sich durch Specialisirung der Lage der optischen Axe ergeben, da man in der Praxis auch stets nur die einfachsten Fälle behandeln wird.

1) Eine Verwechselung mit den Verschiebungscomponenten v und w ist nicht zu befürchten, da sie nicht wieder auftreten.

2) Es sind v, w reell, χ^o, χ^e complex.

Es falle zunächst die Einfallsebene (xz) mit einem Hauptschnitt zusammen. Dann ist:

$$v = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta^o = 0, \quad \vartheta^e = \frac{\pi}{2}.$$

$$(A_1^o - A_3^o)\cos\varphi = \cos\chi^o, \quad (A_1^o + A_3^o)\sin\varphi = \sin\chi^o,$$

$$A_2^o + A_4^o = 0, \quad A_2^o - A_4^o = 0,$$

$$A_1^e - A_3^e = 0, \quad A_1^e + A_3^e = 0, \quad A_2^e + A_4^e = 1,$$

$$(A_2^e - A_4^e)\operatorname{ctg}\varphi = \frac{1}{\sin\chi^e}\{\alpha\cos\chi^e + (\gamma - \alpha)\sin w \sin(w - \chi^e)\}.$$

Könnte hierin $w = \chi^e$ werden, so würde $\chi^o = \chi^e$ folgen aus (63), und man hätte die Formeln, wie sie für Metalle entwickelt sind. Es würde dies also auf einfachste Weise die Constanten a und a' berechnen lassen. Diese Methode ist aber nur bei kleiner Absorption zulässig, wenn man sich beschränken kann auf Glieder erster Ordnung in a'. $w = \chi^e$ bedeutet dann, dass die optische Axe die Lage des gebrochenen Strahles hat. Ist a'^2 nicht zu vernachlässigen, so kann die Gleichung: $\qquad w = \chi^e$
nicht befriedigt werden, da χ^e complex, w reell ist, also zwei Bedingungen durch die eine verfügbare Variabele w erfüllt werden müssten.

Wir wollen nunmehr die drei Fälle betrachten, in denen Grenz- und Einfallsebene mit je einer Symmetrieebene zusammenfallen.

I. Die optische Axe steht senkrecht zur Grenze.

$$v = \frac{\pi}{2}, \quad w = 0.$$

$$\sin\chi^o = \sqrt{\alpha}\sin\varphi, \quad \operatorname{tg}\chi^e = \frac{\sqrt{\alpha}\,\sin\varphi}{\sqrt{1 - \gamma\sin^2\varphi}},$$

$$\vartheta^o = 0, \quad \vartheta^e = \frac{\pi}{2}.$$

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha, \quad \alpha_{33} = \gamma, \quad \alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0.$$

Aus (41) folgt:

$$2A_1^o = \sqrt{\alpha} + \frac{\sqrt{1 - \alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \quad 2A_3^o = \sqrt{\alpha} - \frac{\sqrt{1 - \alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi},$$

$$A_2^o = A_4^o = 0, \qquad A_1^e = A_3^e = 0,$$

$$2A_2 = 1 + \sqrt{\alpha}\frac{\sqrt{1 - \gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \quad 2A_4^e = 1 - \sqrt{\alpha}\frac{\sqrt{1 - \gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}.$$

Aus (42) folgt:

$$R_p = E_p \cdot \frac{A_3^o}{A_1^o}, \qquad R_s = E_s \cdot \frac{A_4^e}{A_2^e},$$

$$D_o = E_p \cdot \frac{1}{A_1^o}, \qquad D_e = E_s \cdot \frac{1}{A_2^e},$$

$$r = \frac{R_s}{R_p} = \frac{E_s}{E_p} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha}\cos\varphi - \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}.$$

II. Die optische Axe liegt in der Grenze und in der Einfallsebene.

$$v = \frac{\pi}{2}, \qquad w = \frac{\pi}{2}.$$

$$\sin\chi^o = \sqrt{\alpha}\sin\varphi, \qquad \operatorname{tg}\chi^e = \frac{\sqrt{\gamma}\sin\varphi}{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}},$$

$$\vartheta^o = 0, \qquad \vartheta^e = \frac{\pi}{2}.$$

$$a_{11} = \gamma, \qquad a_{22} = a_{33} = \alpha, \qquad a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0.$$

$$2A_1^o = \sqrt{\alpha} + \frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \qquad 2A_3^o = \sqrt{\alpha} - \frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi},$$

$$A_2^o = A_4^o = 0, \qquad A_1^e = A_3^e = 0.$$

$$2A_2^e = 1 + \sqrt{\gamma}\,\frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \qquad 2A_4^e = 1 - \sqrt{\gamma}\,\frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi},$$

$$R_p = E_p \cdot \frac{A_3^o}{A_1^o}, \qquad R_s = E_s \cdot \frac{A_4^e}{A_2^e},$$

$$D_o = E_p \cdot \frac{1}{A_1^o}, \qquad D_e = E_s \cdot \frac{1}{A_2^e},$$

$$r = \frac{R_s}{R_p} = \frac{E_s}{E_p} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha}\cos\varphi - \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}.$$

III. Die optische Axe liegt in der Grenze und senkrecht zur Einfallsebene.

$$v = 0, \qquad w = \frac{\pi}{2},$$

$$\sin\chi^o = \sqrt{\alpha}\sin\varphi, \qquad \operatorname{tg}\chi^e = \frac{\sqrt{\gamma}\sin\varphi}{\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}, \qquad \sin\chi^e = \sqrt{\gamma}\sin\varphi,$$

$$\vartheta^o = \frac{\pi}{2}, \qquad \vartheta^e = 0.$$

$$a_{11} = a_{33} = \alpha, \qquad a_{22} = \gamma, \qquad a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0.$$

$$A_1^o = 0, \qquad A_3^o = 0,$$

$$2A_2^o = 1 + \sqrt{\alpha}\frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \qquad 2A_4^o = 1 - \sqrt{\alpha}\frac{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}.$$

$$2A_1^e = \sqrt{\gamma} + \frac{\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi}, \qquad 2A_3^e = \sqrt{\gamma} - \frac{\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi},$$

$$A_2^e = A_4^e = 0.$$

$$R_p = E_p \cdot \frac{A_3^e}{A_1^e}, \quad R_s = E_s \cdot \frac{A_4^o}{A_2^o}, \quad D_o = E_s \cdot \frac{1}{A_2^o}, \quad D_e = E_p \cdot \frac{1}{A_1^e},$$

$$r = \frac{R_s}{R_p} = \frac{E_s}{E_p} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\cos\varphi\sqrt{\gamma} + \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi\sqrt{\gamma} - \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}.$$

Wir wollen nun die drei Fälle I, II, III durch unten angehängte Indices 1, 2, 3 unterscheiden und annehmen, dass überall:
$$E_p = E_s = 1$$
sei. Setzt man:
$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi,$$
d. h. fasst man die Fälle, die gleichem Einfallswinkel entsprechen, zusammen, so ergeben sich aus den drei Gleichungen für r_1, r_2, r_3 sechs Gleichungen, in denen die fünf Grössen a, a', c, c', φ auftreten. Durch Elimination derselben würde man eine Gleichung nur in den Azimuthen und Verzögerungen des reflectirten Lichtes in den drei Fällen erhalten, die vom Einfallswinkel unabhängig ist. Diese Formel konnte zur directen Prüfung der Theorie mit der Beobachtung dienen. Da sie aber so complicirt wird, dass an eine praktische Anwendung wohl kaum gedacht werden kann, so habe ich sie hier nicht entwickelt.

Aus den angegebenen Formeln sieht man, dass bei streifender Incidenz, d. h. für:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_2 = \frac{\pi}{2}, \qquad r_1 = r_2 = r_3 = 1$$

ist, d. h. das reflectirte Licht ist linear polarisirt und in demselben Azimuthe, wie das einfallende. Bei senkrechter Incidenz, d. h. für:
$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0,$$
ist aber nur $r_1 = -1$, r_2 und r_3 sind von -1 verschieden und complex; für das von der Basis (Fall I) reflectirte Licht gilt also bei senkrechter Incidenz dasselbe wie bei streifen-

der[1]), für das von der Prismenfläche reflectirte dagegen nicht. Das reflectirte Licht ist elliptisch polarisirt, und das Azimuth ist geändert.

Da für senkrechte Incidenz:

$$r_2 r_3 = 1$$

ist, so besagt dieses:

$$\psi_2 = \frac{\pi}{2} - \psi_3, \qquad \Delta_2 = -\Delta_3,$$

d. h. bei senkrechter Incidenz zeigen die Fälle II und III entgegengesetzte relative Verzögerungen und complementäre Azimuthe.

Eine genauere Untersuchung zeigt, dass die Unterschiede in dem Verhalten der drei Fälle gross werden, wenn entweder α oder $1 - \alpha$ klein ist. Man wird daher bei kleiner Absorption relativ starke Differenzen zwischen den drei Fällen erhalten, entweder wenn der Krystall im Verhältniss zum umgebenden Medium einen sehr grossen oder einen sehr kleinen Brechungscoëfficienten besitzt. — Um weitere Resultate aus den Formeln zu gewinnen, scheint mir eine Entwickelung nach Potenzen von $\alpha - \gamma$ nothwendig zu sein. Bei durchsichtigen Medien hat es sich bis jetzt stets als genügend erwiesen, wenn man sich nur auf die erste Potenz von $a - c$ beschränkt, und es ist daher auch bei absorbirenden diese Näherung zu versuchen. Ich habe die hieraus entstehenden Formeln entwickelt, gebe sie aber nicht an, da sie sehr complicirt sind und hauptsächlich die Vergleichung der Theorie mit Beobachtungen zum Zweck haben. Ich behalte mir vor, die Formeln mitzutheilen, sowie ich sie an der Hand genauer Beobachtungen prüfen kann. Meines Wissens sind bis jetzt nur von Hrn. Schenk[2]) Beobachtungen über Reflexion an absorbirenden Krystallen gemacht, und zwar am Rothgiltigerz und Magnesiumplatincyanür. Bei letzterem soll nach den Beobachtungen die gegenseitige Verzögerung Δ für einige Farben die entgegengesetzte sein, als für andere, ja bei der-

1) Das negative Zeichen erklärt sich, wenn man sich den Sinn veranschaulicht, in welchem bei senkrechter Incidenz ein positives R_s und R_p gerechnet ist.

2) E. Schenk, Wied. Ann. 15. p. 177. 1882.

selben Farbe soll Δ für verschiedene Einfallswinkel das Zeichen wechseln, während die entwickelten Formeln verlangen, dass die gegenseitige Verzögerung bei den angewandten Einfallswinkeln in einem Sinne erfolgt.[1]) Ein ähnliches, auffallendes Resultat hat Hr. Schenk bei Beobachtungen an Fuchsinspiegeln erhalten. — Es ist dies ein Zeichen dafür, dass auf diese Medien vielleicht infolge irgend welcher Oberflächenschicht[2]) oder sonstigen unregelmässigen Beschaffenheit der Oberfläche die entwickelten Formeln nicht anzuwenden sind. Beim Magnesiumplatincyanür war in der That das Spiegelbild nur ein diffuser Lichtfleck.

Die Beobachtungen am Rothgiltigerz ergeben die gegenseitige Verzögerung nur in einem Sinne. Hier tritt aber der Uebelstand ein, dass die drei Oberflächen nicht gleichwerthig sind, indem zwei (die Prismenflächen) natürliche Flächen des Krystalls sind, während die Basis angeschliffen ist. Nach den Arbeiten Hrn. Wernicke's hat aber die Politur grossen Einfluss auf die beobachteten Erscheinungen. Ausserdem verhalten sich die drei Fälle beim Rothgiltigerz nicht sehr verschieden, und da man die Grössen der Beobachtungsfehler nicht kennt, welche ziemlich erheblich sein muss, da wegen schlechter Spiegelung die Anwendung des Babinet'schen Compensators ausgeschlossen war, so sind diese Beobachtungen auch nicht gut zu einer Prüfung der Formeln zu verwenden. Ich habe trotzdem diese Prüfung versucht, indem ich aus je zwei Beobachtungen die bei derselben Farbe und bei demselben Einfallswinkel an der Basis und an der Prismenfläche (im Falle II) angestellt sind, die Constanten a, a', c, c' berechnet habe. Aus diesen sechs Werthen, welche ziemlich gut übereinstimmen, wurde das Mittel genommen und mit Hülfe der Mittelwerthe die Beobachtungen, sowie Haupteinfallswinkel und Hauptazimuth berechnet. Die Uebereinstimmung des Berechneten mit den Beobachtungen im Falle I und II war sehr gut, meist bis auf einige Einheiten der dritten Decimale, mit dem Falle III

1) Anders verhält sich Δ bei nahezu senkrechter Incidenz, cf. die Bemerkung oben.

2) cf. W. Voigt, Wied Ann. **23.** p. 561. 1884.

stimmte die Rechnung aber nicht befriedigend überein, während nämlich nach den Formeln III und I nahe coincidiren müsste, so unterscheidet sich nach den Beobachtungen III von II nur wenig, aber viel von I. — Die beste Prüfung der Formeln würde man durch Beobachtung an einer Fläche bei Aenderung des Azimuths der Einfallsebene erhalten, da man bei verschiedenen Flächen nie gewiss ist, ob die Oberflächenbeschaffenheit nicht auch verschieden ist. Fällt die Einfallsebene mit einer Symmetrieebene zusammen, so lassen sich die Constanten a, a', c, c' verhältnissmässig einfach berechnen. Die so berechneten Werthe der Constanten sind in die Formeln für r bei beliebigem Azimuth der Einfallsebene einzusetzen und so ist eine Prüfung der Theorie mit der Beobachtung möglich.

Zweiaxige Krystalle.

Die Absorptionsaxen mögen mit den optischen Symmetrieaxen coincidiren, d. h. als ein Krystall rhombischen Systems betrachtet werden. Dann sind die Werthe von A_1, A_2, A_3, resp.:

$$\alpha = a + ia', \quad \beta = b + ib', \quad \gamma = c + ic'.$$

Es mögen die Fälle betrachtet werden, in denen sowohl Einfalls- als Grenzebene eine Symmetrieebene ist. Die Symmetrieaxen s_1, s_2, s_3 des Krystalls sollen den Indices 1, 2, 3 entsprechen, und es soll:

$$\left[\frac{\mathrm{R}_s}{\mathrm{R}_p}\right]_1^2 = r_1^2$$

bedeuten, dass der Ausdruck $\mathrm{R}_s/\mathrm{R}_p$ gebildet werden soll für den Fall, dass die Richtung s_2 normal zu der Grenzfläche sei, und die Richtung s_1 in der Einfallsebene liegen soll. Es ergibt sich dann analog wie bei einaxigen Krystallen:

$$(82) \left\{ \begin{aligned} r_2^{\,3} &= \frac{\mathrm{E}_s}{\mathrm{E}_p} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\beta}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\beta}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha}\cos\varphi - \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}, \\ r_3^{\,2} &= \frac{\mathrm{E}_s}{\mathrm{Z}_p} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha}\cos\varphi - \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}, \\ r_3^{\,1} &= \frac{\mathrm{E}_s}{\mathrm{E}_p} \cdot \frac{\cos\varphi - \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\gamma}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}} \cdot \frac{\sqrt{\beta}\cos\varphi + \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}{\sqrt{\beta}\cos\varphi - \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}, \end{aligned} \right.$$

$$(82)\begin{cases} r_1{}^3 = \dfrac{E_s}{E_p}\cdot\dfrac{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}\cdot\dfrac{\sqrt{\beta}\cos\varphi + \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}{\sqrt{\beta}\cos\varphi - \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}, \\ r_1{}^2 = \dfrac{E_s}{E_p}\cdot\dfrac{\cos\varphi - \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}\cdot\dfrac{\sqrt{\gamma}\cos\varphi + \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\sqrt{\gamma}\cos\varphi - \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}, \\ r_2{}^1 = \dfrac{E_s}{E_p}\cdot\dfrac{\cos\varphi - \sqrt{\beta}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\beta}\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}\cdot\dfrac{\sqrt{\gamma}\cos\varphi + \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\sqrt{\gamma}\cos\varphi - \sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}. \end{cases}$$

Man bemerkt, dass analog wie bei einaxigen Krystallen bei streifender Incidenz das reflectirte Licht linear polarisirt ist und in demselben Azimuth wie das einfallende, dagegen bei senkrechter Incidenz nicht, in keinem der sechs Fälle. Dabei ist für $\varphi = 0$ und $E_s = E_p$:

$$r_2{}^3 r_1{}^3 = r_3{}^1 r_2{}^1 = r_1{}^2 r_3{}^2 = 1,$$

d. h.: $$\psi_2{}^3 = \frac{\pi}{2} - \psi_1{}^3, \quad \psi_3{}^1 = \frac{\pi}{2} - \psi_2{}^1, \quad \psi_1{}^2 = \frac{\pi}{2} - \psi_3{}^2,$$

$$\Delta_2{}^3 + \Delta_1{}^3 = \Delta_3{}^1 + \Delta_2{}^1 = \Delta_1{}^2 + \Delta_3{}^2 = 0.$$

Bei senkrechter Incidenz wechselt also bei Aenderung des Azimuths der Einfallsebene in jedem Falle, wo eine Symmetrieaxe normal zur Grenzfläche gerichtet ist, die gegenseitige Verzögerung Δ ihr Zeichen. Es lässt sich leicht übersehen, dass auch für eine beliebige Grenzfläche bei streifender Incidenz $r = 1$ ist, während bei senkrechter Incidenz r complex ist.

Um die Formeln (82) auf Beobachtungen anzuwenden, müsste man nach Potenzen von $\alpha - \beta$ und $\alpha - \gamma$ entwickeln. Es lassen sich dann die Constanten α, β, γ, aus denen der r in complicirter Weise berechnen. Kennt man die Constanten, so erhält man durch Bildung der Grössen $(1-r)/(1+r)$ (wie bei den Metallen angegeben) verhältnissmässig einfache Formeln zur Berechnung von ψ und Δ bei beliebigem Einfallswinkel. Ich behalte mir die Entwickelung dieser Formeln vor für die Gelegenheit einer Prüfung der Theorie mit Beobachtungen. Zu diesem Zwecke würde es auch hier wie bei einaxigen Krystallen am günstigsten sein, wenn man die Abhängigkeit des r vom Azimuth der Einfallsebene studiren könnte, während die spiegelnde Fläche dieselbe bleibt. Die

diesbezüglichen Formeln sind sehr complicirt, da man aus Gleichung (37) χ^o und χ^e nicht wie bei einaxigen Krystallen gesondert erhält, sondern sie als Wurzeln einer biquadratischen Gleichung sich ergeben.

Wenn die Absorption gering ist, sodass man sich auf Glieder erster Ordnung in den Absorptionsconstanten beschränken kann, so gibt es optische Axen, d. h. Richtungen, in denen die beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes, die sich bei einer Bewegung mit in der Wellenebene constanter Amplitude ergeben, gleich sind.[1]) Hr. Voigt hat gezeigt, wie die idiophanen Axenbilder einiger Krystalle durch die Absorption zu erklären seien. Es fragt sich, ob bei der Reflexion Analoges entstehen könnte. Diese Frage ist zu verneinen. Setzt man:

$$\mathrm{A} = A + iA',$$

wo A und A' reell seien, so hängt A gar nicht von den Absorptionsconstanten ab, A' enthält sie in der ersten Potenz. Formel (49) für die reflectirte Gesammtintensität zeigt daher, dass dieselbe die von der Absorption beeinflussten Glieder erst in zweiter Potenz enthält. Die Erscheinung im reflectirten Lichte, wenn man einen schmalen Kegel natürlichen Lichtes so auffallen lässt, dass der gebrochene Lichtkegel in der Nähe einer optischen Axe liegt, muss also von der Absorption in erster Ordnung unabhängig sein. — Die Annäherung bis auf Glieder zweiter Ordnung auszudehnen, würde nichts nützen, weil dann die optischen Axen nicht mehr zu definiren sind. Uebrigens würde eine derartige Erscheinung im durchgehenden Lichte stets weit besser zu beobachten sein, weil durch Verdickung des Krystalls die Unterschiede der Intensität in verschiedenen Richtungen zu vergrössern sind.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23**. p. 595. 1884.

V. *Ueber die Wanderung der Interferenzcurven zweier mikroskopischer Kreiswellensysteme auf der Oberflächenhaut von Flüssigkeiten;* *von Ludwig Matthiessen in Rostock.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 7—11.)

Die mikroskopischen Wellen, welche unter der Wirkung des Moleculardruckes auf der Oberfläche von Flüssigkeiten erzeugt werden, sind zuerst von Faraday an Flüssigkeitsschichten, welche auf tönenden Glasplatten ruhen, untersucht und mit dem Namen „Kräuselungen" (crispations) benannt worden. Dieselben hat dann später Scott Russell genauer beobachtet, während sie auf glatten Wasserflächen durch leise Winde erregt wurden. Russell gab eine genauere Beschreibung von den Bedingungen ihres Entstehens in seinem Report on waves und gab diesen feinen Wellen den Namen „Capillarwellen" oder „Wellen III. Ordnung". Davon unterschied er die „Wellen II. Ordnung", Wellen, welche eine grössere Länge als 5 cm und eine Geschwindigkeit von mehr als 80 cm besitzen. In mehreren Aufsätzen[1]) ist dann etwa 30 Jahre später eine grosse Anzahl von Beobachtungen und Messungen der Kräuselungen oder Rippungen auf Wasser und anderen Flüssigkeiten von mir publicirt worden. Sie wurden hervorgerufen theils auf tönenden Platten oder in tönenden Gefässen, oder auch mittelst Stimmgabeln, theils auf ausfliessenden Flüssigkeitsstrahlen. In kurzer Folge gab W. Thomson in mehreren Briefen an Prof. Tait[2]) eine theoretische Formel für die Relation der Geschwindigkeit zur Wellenlänge bei Flüssigkeitswellen aller Ordnungen unter der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung. Bezeichnet man die Schwere mit g, die Spannung der Flüssigkeitshaut mit τ, so ist nach W. Thomson:

$$v^2 = \frac{\lambda}{2\pi} g + \frac{2\pi}{\lambda} \tau,$$

1) Pogg. Ann. **134.** p. 107. 1868; **141.** p. 375. 1870.
2) Phil. Mag. (4) **42.** p. 368. 1871.

und zwar für Wasser bei Einführung der Spannungsconstante nach Gay-Lussac in Centimetergrammen:

$$v^2 = 982\left(\frac{\lambda}{2\pi} + 0{,}074\cdot\frac{2\pi}{\lambda}\right).$$

Es entging W. Thomson nicht, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wasserwellen hiernach ein Minimum hat, nämlich $v_0 = 23$ cm für $\lambda_0 = 1{,}7$ cm. Fast gleichzeitig hat derselbe dann im Sound of Mull in Gegenwart von v. Helmholtz dies Minimum experimentell bestätigt, und zwar durch Versuche mit einer Angelschnur, welche bei Windstille in senkrechter Lage durch die glatte Wasserfläche gezogen wurde. In der Formel von W. Thomson ist ausgesprochen, dass für beträchtliche Werthe von λ, grösser als 1,7 cm, die bewegende Kraft vorwiegend die Schwere, also $v^2 = (\lambda/2\pi)\,g$, und dass für Werthe von λ, welche sehr viel kleiner als 1,7 cm sind, die erregende Kraft vorwiegend die Oberflächenspannung ist, also $v^2 = (2\pi/\lambda)\,\tau$. Die Messung von v und λ kann offenbar dazu dienen, die specifische Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen.

In neuester Zeit hat Lord Rayleigh[1]) meine früheren experimentellen Untersuchungen über die Rippungen auf der Oberflächenhaut der Flüssigkeiten einer sowohl experimentellen Prüfung als auch theoretischen Beurtheilung unterzogen. In seiner interessanten Abhandlung deducirt er aus der Thomson'schen Formel, für sehr kleine λ, dass $v^2\lambda = n^2\lambda^3 = 2\pi\tau =$ Const., also $n^{2/3}\lambda$ [2]) = Const. sein müsse; dagegen glaubte ich, der ich keine Kenntniss von der Thomson'schen Formel haben konnte, aus meinen Messungen, wenigstens theilweise, schliessen zu müssen $n\lambda^2 =$ Const. In der That stimmt nach Lord Rayleigh's Bemerkung für das Intervall $\lambda = 0{,}154$ bis $0{,}030$ cm die theoretische Formel besser. Die Abhandlung von Lord Rayleigh enthält noch eine andere Correction meiner früheren Deductionen, welche eine Erscheinung betreffen, die 1869 zuerst von Lissajous beobachtet worden ist.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **16.** p. 50. 1883.

2) In der Abhandlung von Lord Rayleigh steht $n^{3/2}\lambda$, was wohl nur ein Druckfehler ist.

Wenn auf der Oberfläche einer Flüssigkeit mittelst zweier dissonirender Stimmgabeln zwei Kreiswellensysteme erzeugt werden, so machen die hyperbelähnlichen Interferenzcurven zwischen den Erregungscentren eine Bewegung vom höheren zum tieferen Tone hin. Lissajous nennt diese Bewegung das „Wandern" stehender Wellen. Zur Erklärung des Phänomens und zur Berechnung der Geschwindigkeit der Wanderung muss man für die betreffende Flüssigkeit das Gesetz der Abhängigkeit der Wellenbreite λ, ihrer Geschwindigkeit c und der Oscillationsdauer $T = 1/n$ kennen. Es möge mir gestattet sein, einige Daten aus meinen früheren Messungsreihen hier zu wiederholen und mit den aus der Thomson'schen Formel berechneten zu vergleichen; n bedeutet die Schwingungszahl pro Secunde, λ die Wellenbreite und c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf Wasser.

Wellen II. Ordnung.

n	λ beobachtet	λ berechnet	c beobachtet	c berechnet
1,16	66,6 cm	116,0 cm	77,2 cm	134,6 cm
5,0	6,4 "	6,3 "	32,0 "	31,5 "
13,6	— "	1,7 "	— "	23,1 "
		Wellen III. Ordnung.		
36,6	0,76 cm	0,75 cm	27,8 cm	27,5 cm
46,6	0,70 "	0,63 "	32,2 "	29,4 "
73,4	0,50 "	0,45 "	36,8 "	33,0 "
130,8	0,314 "	0,30 "	41,4 "	39,2 "
261	0,218 "	0,19 "	55,6 "	49,6 "
440	0,160 "	0,133 "	70,4 "	58,7 "
532	0,154 "	0,117 "	81,8 "	62,2 "
740	0,125 "	0,094 "	92,4 "	69,5 "
1047	0,100 "	0,075 "	104,6 "	78,5 "
1318	0,080 "	0,064 "	105,4 "	81,3 "
2349	0,054 "	0,044 "	126,8 "	103,3 "
4698	0,036 "	0,027 "	166,8 "	126,8 "
6272	0,030 "	0,023 "	188,2 "	144,2 "

Aus dieser Tabelle erkennt mun leicht, dass die Wellen II. und III. Ordnung durch einen Minimalwerth von c getrennt sind, für welchen nach W. Thomson $\lambda = 1{,}7$ cm ist. Um die Gleichungen der Bewegung und der Augenblicksbilder zu erhalten, können wir voraussetzen, dass die Amplituden a der beiden Kreiswellensysteme gleich und von t

unabhängig oder constant seien, dass die Wellenbewegung in den Erregungscentren I und II gleichzeitig und gleichsinnig beginne, und dass t von der grössten Deviation angerechnet werde.

Sind e und e_1 die Abstände eines Molecüls von I und II, so sind die partiellen Deviationen zur Zeit t:

$$y = a \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{e}{\lambda}\right), \quad y' = a \cos 2\pi\left(\frac{t}{T_1} - \frac{e_1}{\lambda_1}\right);$$

also:
$$Y = y + y' = 2a \cos\pi\left\{t\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) - \left(\frac{e}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1}\right)\right\}$$
$$\times \cos\pi\left\{t\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) - \left(\frac{e}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1}\right)\right\}.$$

Da es nicht möglich ist, t von e oder e_1 zu trennen, so hat man es mit fortschreitenden Wellen zu thun, und die Gleichungen der Interferenzcurven sind:

$$\text{(B)} \quad \frac{e}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1} = \frac{2p+1}{2} + t\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{2p+1}{2} + t(n - n_1),$$

$$\text{(C)} \quad \frac{e}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1} = \frac{2q+1}{2} + t\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_1}\right) = \frac{2q+1}{2} + t(n + n_1),$$

wo p und q ganze Zahlen bedeuten. Die Gleichungen stellen zwei gesonderte Scharen von Bipolarcurven dar, welche ihren Ort wechseln, da sie die Variable t enthalten. Diese verschwindet nur aus den Gleichungen, wenn $n - n_1$ oder $n + n_1$ verschwindet, d. h. entweder $n_1 = n$ oder $-n$ wird. Das erste kann eintreten, wenn beide Systeme sich centrifugal oder centripetal bewegen; das zweite, wenn das eine Kreiswellensystem centrifugal, das andere centripetal ist.

Die Curven (B) und (C) sind Cartesische Ovale, welche aus einem inneren Theil (Oval) und einem äusseren (Oval oder Unifolium) bestehen. Nach Liguine und Salmon ist ihre Polargleichung:

$$r^2 - 2r(b \cos\varphi \pm a) + c^2 = 0.$$

Setzt man nämlich r statt e, also:

$$\frac{r}{\lambda} \pm \frac{r_1}{\lambda_1} = f,$$

so wird:
$$\frac{r_1^2}{\lambda_1^2} = \frac{r^2 + d^2 - 2rd\cos\varphi}{\lambda_1^2} = f^2 \pm 2\frac{rf}{\lambda} + \frac{r^2}{\lambda^2},$$

oder geordnet:

$$r^2 - 2r\frac{d\lambda^2\cos\varphi \pm f\lambda\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{f^2\lambda_1^2 - d^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}\lambda^2 = 0.$$

Für $\lambda_1 = \lambda$ erhält man den bekannten Fall der Interferenzen zweier Kreiswellensysteme:

$$r = \frac{1}{2}\frac{f^2(\lambda^2 - d^2)}{d\cos\varphi \pm f\lambda}; \quad \text{(Hyperbeln und Ellipsen).}$$

Um die Vorstellungen von den in Rede stehenden Erscheinungen durch ein Augenblicksbild zu fixiren, nehmen wir an, es sei die Centrale:

$$\text{I II} = d = u\lambda = v\lambda_1,$$

und zwar für einen concreten Fall $d = 10\lambda = 8\lambda_1$. Weiter wollen wir auf Grund unserer Messungen voraussetzen, es sei $n\lambda^2 = \text{Const.}$ Dann wird sein:

$$\lambda : \lambda_1 = c_1 : c = v : u, \quad \lambda_1^2 : \lambda^2 = u^2 : v^2 = T_1 : T = n : n_1.$$

Da $u > v$ angenommen ist, was sich experimentell immer realisiren lässt, so ist $c > c_1$ und $n > n_1$, $T_1 > T$. Für die beiden Scharen (B) und (C) findet ein Auswechsel der gleichartigen in verschiedenen constanten Perioden statt, und zwar beträgt die Auswechselungsperiode von:

$$\text{(B)} \quad t_1 = \frac{1}{n - n_1} = \frac{TT_1}{T_1 - T}, \quad \text{von (C)} \quad t_2 = \frac{1}{n + n_1} = \frac{TT_1}{T_1 + T}.$$

Es ist also $t_2 > t_1$ d. h. die Curven B wandern viel langsamer. Da ferner bei (B) die Constante mit t wächst, so muss für ein constantes e_1 der Abstand e immer mehr wachsen, d. h. die Curvenschar (B) wandert vom Pole I nach II hinüber oder vom höheren Tone zum tieferen. Der Einfachheit der Betrachtungen wegen mögen diejenigen Curvenscharen (B) und (C), für welche $t(n - n_1)$ und $t(n + n_1)$ gleich einer ganzen Zahl werden, die Fundamentalsysteme genannt werden. Dieselben sind in Fig. 7 dargestellt. Bei fortschreitendem t wechseln die Interferenzlinien und Rippungen fortdauernd mit jenen festen Curven aus, d. h. sie passiren, und zwar jede Gattung (B) und (C) für sich, stets gleichzeitig und congruent die nächste feste Curve.

Die Wanderung der Interferenzlinien wird erkennbar an den Rippungen zwischen denselben. Sie entstehen dadurch,

dass zwischen den Curven (B) Wellensysteme von aufeinanderfolgenden Bergen und Thälern sich axifugal mit der Geschwindigkeit der Berg und Thal voneinander scheidenden Curven (C) fortbewegen, und zwar auf Curvenscharen (D), welche fest sind und ebenso wie (B) und (C) die Centrale senkrecht durchschneiden.

Diese Trajectorien (D) der axifugalen Wellenberge sollen später bestimmt werden. Zunächst untersuchen wir noch die Wanderung der Rippungen auf der Axe. Für die Scharen (B) ist zwischen I und II:

$$e = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}\left\{\frac{d}{\lambda_1} + \frac{2p+1}{2} + t(n - n_1)\right\},$$

oder da wir $d = v\lambda_1$ angenommen haben:

$$e = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}\left\{\frac{2r+1}{2} + t(n - n_1)\right\}.$$

Es muss also mit wachsendem t der Abstand l immer grösser werden, d. h. die Schar der Interferenzpunkte oder auch der Berge und Thäler wandert von I nach II, vom höheren zum tieferen Tone hinüber. Wir bestimmen nun:

a. Die Geschwindigkeit dieser Wanderung der Curven (B) innerhalb I und II.

Differenziren wir e nach t, so erhalten wir:

$$w = \frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}(n - n_1) = \frac{\lambda_1 c - \lambda c_1}{\lambda + \lambda_1}.$$

Da $n > n_1$ ist, so wird ∂e positiv; die Wanderung erfolgt von I nach II.[1]) Nun ist $n - n_1$ die Anzahl der hörbaren Stösse der Stimmgabeln. Die Wellenbreite L der resultirenden Welle erhält man, indem man das Zeitintervall $2t_1 = 2/(n - n_1)$ mit $\partial e/\partial t$ multiplicirt, also:

$$L = 2t_1\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}.$$

Man kann also sagen: Der doppelte Abstand der Knotenpunkte oder der Rippungen auf der Centrale ist gleich dem harmonischen Mittel aus den Wellenbreiten λ und λ_1. Aus dem Ausdruck für w folgt zugleich, dass an irgend

1) Diesen Satz fand Rayleigh experimentell bestätigt auch für Wellen II. Ordnung bei $n = 5$ bis 9. In seiner Formel fehlt der Factor 2π.

einem festen Punkte der Centralen stets so viele Rippungen vorübereilen, als Stösse erfolgen, wie dies auch die Beobachtungen zeigen. Es sei in einem concreten Falle unter Beibehaltung der Relation $n\lambda^2 =$ Const.:

$$n = 261, \quad \lambda = 0{,}213 \text{ cm}, \quad e = 55{,}60 \text{ cm},$$
$$n_1 = 247, \quad \lambda_1 = 0{,}219 \text{ „} \quad e_1 = 54{,}09 \text{ „}$$

Dann ist $t_1 = 1/(n - n_1) = {}^1/_{14}$ Sec.

$$L = \frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1} = 0{,}216 \text{ cm}, \qquad w = \frac{\partial e}{\partial t} = 1{,}51 \text{ cm}.$$

Die Zahl der Stösse ist $n - n_1 = 14$ und das Toninterval ein halber Ton.

b. Die Geschwindigkeit der Wanderung der Curven (C) zwischen I und II.

Man findet für $e + e_1 = d$:

$$e = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda}\left\{\frac{2m+1}{2} + t(n + n_1)\right\},$$

und:

$$w = \frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda}(n + n_1).$$

Da $\lambda_1 > \lambda$ ist, so wird w positiv. Auch diese Curven wandern vom tieferen zum höheren Ton, aber mit viel grösserer Geschwindigkeit, weshalb sie direct nicht wahrgenommen werden. Für den obigen concreten Fall ist:

$$t_2 = \frac{1}{n + n_1} = {}^1/_{508} \text{ Sec.}$$

$$L = 2t_2\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda} = 15{,}5 \text{ cm}, \qquad w = \frac{\partial e}{\partial t} = 7899{,}4 \text{ cm}.$$

c. Die Geschwindigkeit der Wanderung der Curven (B) ausserhalb I II.

Auf der rechten Seite von II ist $e_1 = e - d$, also:

$$e = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda}\left\{\frac{2r+1}{2} + t(n - n_1)\right\}$$

und:

$$w = \frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda}(n - n_1).$$

Demnach ist die Richtung der Wanderung rechts von II positiv und links von I negativ, wie dies in Fig. 7 durch Pfeile angedeutet ist. Für unseren concreten Fall ist $t_1 = {}^1/_{14}$ Sec.

$$L = 2t_1 \frac{\partial e}{\partial t} = \frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda} = 15{,}5 \text{ cm}, \quad w = 217{,}7 \text{ cm}.$$

Also auch hier ist die Wanderung sehr schnell.

d. Die Geschwindigkeit der Wanderung der Curven (C) ausserhalb I II.

Man erhält:

$$e = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}\left\{\frac{2m+1}{2} + t(n + n_1)\right\},$$

$$w = \frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}(n + n_1).$$

Die Richtung der Wanderung ist somit auch positiv rechts von II, negativ links von I. Ferner ist $t_2 = {}^1/_{508}$ Sec.:

$$L = \frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1} = 0{,}216 \text{ cm}, \quad w = 54{,}86 \text{ cm}.$$

Der Abstand der Rippungen stimmt mit dem in a. überein; jedoch ist die Wanderung ebenfalls zu schnell, um so deutlich wie die in a. beschriebene wahrgenommen zu werden.

Wir wenden uns wieder der Betrachtung der Bewegung auf der ganzen Niveaufläche zu, über welche sich die Interferenzcurven ausbreiten. Es sind bereits erwähnt die Trajectorien (D) der axifugalen Wellenberge, von denen sich auf der Centralen I II in jedem Zeitintervall $2t_2$ einer zwischen zwei benachbarten Curven (B) bildet. Da der Auswechsel der Curven (B) in jedem Zeitintervall t_1 geschieht, so gehen in dieser Zeit ${}^1/_2(n + n_1)/(n - n_1)$ Wellenberge zwischen zwei Rippungen nach einer Seite ab. Um unser Augenblicksbild (Fig. 7) auf einen wirklichen Fall zu beziehen, so ist angenommen, es stelle eine fünffache Vergrösserung dar. Dann sind die simultanen Werthe für:

I. $n = 437{,}5$, $\lambda = 1{,}6$ mm, $c = 70{,}0$ cm,
II. $n_1 = 280\,0$, $\lambda_1 = 2{,}0$ „ $c_1 = 56{,}0$ „

Demnach findet man die Distanz der Rippungen auf der Axe gleich ${}^8/_9$ mm, $w = 14{,}0$ cm und die Anzahl der in $t_1 = 1/157{,}5$ Sec. abgehenden Berge $2{}^5/_{18}$, in jeder Secunde ${}^1/_2(n + n_1) = 359$ Berge. Die Zahl der Stösse ist 157,5, und ebenso viele Linien (B) bewegen sich in der Secunde von I nach II. Die Distanz der festen Curven (D) würde demnach auf der Centralen sein:

$$\frac{2\lambda\lambda_1}{\lambda+\lambda_1}\cdot\frac{n-n_1}{n+n_1}=0{,}4\ \text{mm}.$$

Bei dem vorher angenommenen Falle war:

I. $n = 261$, $\lambda = 2{,}18$ mm, $c = 55{,}60$ cm,

II. $n_1 = 247$, $\lambda_1 = 2{,}19$ „ $c_1 = 54{,}09$ „

folglich die Distanz der festen Curven (D) nur 0,06 mm. Die Anzahl der Abgangsstellen zwischen I und II ist:

$$\frac{d(\lambda+\lambda_1)(n+n_1)}{2\lambda\lambda_1(n-n_1)},$$

und weil die Anzahl der zu beiden Seiten der Centralen abgehenden Berge pro Sec. $n + n_1$ beträgt, so ist die gesammte Anzahl:

$$\frac{d(\lambda+\lambda_1)(n+n_1)^2}{2\lambda\lambda_1(n-n_1)}.$$

Da in dem Augenblicksbilde $d = 16$ mm angenommen ist, so ist diese Anzahl für den ersten Fall 29400, für den zweiten 147000.

Wir wollen nun die Gleichung der Curven (D) bestimmen. Aus dem Umstande, dass die Scharen (B) und (C), welche paarweise einen Berg von vier Seiten einschliessen, beide in verschiedenen Zeitintervallen t_1 und t_2 miteinander auswechseln, folgt, dass die Berge, resp. die Thäler sich auf Curven (D) bewegen, welche die Curven (B) schief durchschneiden. Der in H befindliche Berg gelangt nicht nach J, sondern nach H_2 oder D, und HH_2 ist die gesuchte Trajectorie (D). Ihre Gleichung wird gefunden, indem man aus der Gleichung der zwischen (B) und (C) liegenden Rippungen die Zeit t eliminirt. Diese sind:

(J) $$\frac{e}{\lambda}-\frac{e_1}{\lambda_1}=l+t(n-n_1),$$

(K) $$\frac{e}{\lambda}+\frac{e_1}{\lambda_1}=m+t(n+n_1),$$ (l und m ganze Zahlen).

Die Elimination ergibt:

(D) $$\frac{e}{c}-\frac{e_1}{c_1}=\frac{1}{2nn_1}\{l(n+n_1)-m(n-n_1)\}.$$

Dies sind ebenfalls Curven IV. Ordnung. Ist im speciellen Falle $c_1 = c$, so sind es feste Hyperbeln. Ist ausserdem noch $\lambda_1 = \lambda$, so sind auch die Curven (B) Hyperbeln.

Da aber zugleich $n_1 = n$ wird, so sind (B) stehende Hyperbeln und die Curven (C) axifugale Ellipsen. Die Gleichung der Trajectorien wird:

$$\text{(D)} \qquad e - e_1 = l\lambda,$$

d. h. es bewegen sich die Wellenberge und die Thäler zwischen der festen Curvenschar:

$$\text{(B)} \qquad e - e_1 = \frac{2p+1}{2}\lambda.$$

Das bekannte Augenblicksbild erhält man mittelst einer einzigen Stimmgabel mit zwei Spitzen. In demselben müssen die Berge und Thäler schachbrettartig über die ganze Niveaufläche ausgebreitet erscheinen (Fig. 8).

Ein ganz ähnliches Bild entsteht, wenn zwei Kreiswellensysteme miteinander interferiren, welche in den Brennpunkten eines elliptischen Gefässes auf Flüssigkeiten erregt werden und gleiche Wellenbreiten haben. Dieses Augenblicksbild[1]) unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur insofern, als beide Curvenscharen (B) und (C) stehend oder fest sind.

Infolge der adoptirten Relation $n\lambda^2 =$ Const. würde nun weiter sein:

$$c : c_1 = \lambda_1 : \lambda.$$

sodass man auch setzen kann:

$$\text{(D)} \qquad \frac{e}{\lambda_1} - \frac{e_1}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{2c}\left\{ l(n+n_1) - m(n-n_1) \right\}.$$

Es liegen demnach die Curven (D) mit den Curven (B) und (J) völlig symmetrisch gegen die Mediane *MM'* der

1) Man vgl. Wellenlehre von E. H. Weber und W. Weber, Tab. VI, Fig. 51 u. 53. Diese berühmten Kupferstiche, welche neuerdings auch in andere physikalische Werke übergegangen sind, leiden an einem merkwürdigen perspectivischen Fehler, der bisher unbemerkt geblieben zu sein scheint. Betrachtet man Fig. 51 in schiefer Lage von unten, so sieht man nur Thäler; betrachtet man sie von oben her, nur Berge. Bei Fig. 53 ist das umgekehrte der Fall. Die schachbrettartige Vertheilung von Berg und Thal ist nicht erkennbar. Die von mir beigegebene Fig. 8 ist die Copie einer photographischen Aufnahme durch den Herrn Privatdocenten Dr. Mönnich von einem nach meiner Angabe ausgeführten Gypsmodelle. Dieses befand sich auch in der „Wissenschaftlichen Ausstellung" der 60. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte in Wiesbaden.

Centralen. Bemerkenswerth ist, dass die Curven (D) und (J) Kreise werden können, und zwar:

(D), wenn $t = 0$, und die ganze Zahl $l = 0$ ist;

(J), wenn $\frac{l}{m} = \frac{n - n_1}{n + n_1}$ rational ist.

Die Trajectorien (D) sind feste Curven, da sie von t unabhängig sind; ebenso die übrigen Curven (B), (C), (J) und (K), wenn t einen bestimmten Werth annimmt, z. B. $t = 0$, wenn also der Zeitpunkt fixirt wird, in welchem die Molecüle I und II die grösste Deviation nach oben haben. Dieses Augenblicksbild ist in Fig. 7 dargestellt. Wir wollen für diesen Zeitmoment die Form und Lage der Curven etwas näher betrachten.

1) Die Curven (B). Da e und e_1 stets positive Grössen sind, so haben die Constanten der Curven (B), (C), (J) und (K) ihren Minimalwerth für $e = 0$, also im Punkte I, dem Erregungscentrum des grösseren n. In diesem Punkte haben sie ihren Ursprung, sie wandern im Sinne der Pfeile, (C) und (K) axifugal, (B) und (J) nach dem Centrum II, vom höheren zum tieferen Tone, auch weiter darüber hinaus. Nun ist auf der Axe für (B):

$$\frac{e}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1} = \frac{2p + 1}{2}.$$

Da $e_1 = d$ wird für $e = 0$, so ist das Min. der Constanten:

$$\frac{2p + 1}{2} = -\frac{d}{\lambda_1} + \tfrac{1}{2} = -v + \tfrac{1}{2},$$

also links von I:

$$\frac{e}{\lambda} - \frac{e}{\lambda_1} = v + \frac{2p + 1}{2} = \frac{2s + 1}{2}.$$

Demnach ist der Abstand des 1. äusseren Schnittpunktes:

$$\text{I}\,A = e = \tfrac{1}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda} = 4 \text{ mm};$$

allgemein der Abstand aller übrigen Schnittpunkte links von I:

$$e = \frac{2s + 1}{2} \cdot \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda} = (4 + 8s) \text{ mm}.$$

Der 1. innere Schnittpunkt F wird gefunden, indem man auf der Strecke I II zu setzen hat $e + e_1 = d$; es ist also:

$$\mathrm{I}F' = \tfrac{1}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda+\lambda_1} = {}^4/_9 \text{ mm},$$

d. h. gleich einer halben Rippendistanz. Allgemein ist:

$$e = \frac{2s+1}{2}\cdot\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = ({}^4/_9 + {}^8/_9\,s) \text{ mm}.$$

Ueber II hinaus ist immer $e - e_1 = d$, also:

$$\frac{e_1}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1} = -u + \frac{2p+1}{2} = \frac{2z+1}{2}.$$

Der kleinste Werth ist:

$$\mathrm{II}\,A' = e_1 = \tfrac{1}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = \mathrm{I}\,A.$$

und allgemein:

$$e_1 = \frac{2z+1}{2}\cdot\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = (4+8z) \text{ mm}.$$

2) Die Curven (C). Auf der Axe ist für dieselben:

$$\frac{e}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1} = \frac{2q+1}{2}.$$

Links von I ist zu setzen $e_1 - e = d$, also:

$$\frac{e}{\lambda} + \frac{e}{\lambda_1} = -v + \frac{2q+1}{2} = \frac{2x+1}{2},$$

folglich allgemein:

$$e = \frac{2x+1}{2}\cdot\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda+\lambda_1}.$$

Der kleinste Werth ist:

$$\mathrm{I}F = e = \tfrac{1}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda+\lambda_1} = {}^4/_9 \text{ mm}.$$

Für die inneren Schnittpunkte ist $e + e_1 = d$, also:

$$e = \frac{2x+1}{2}\cdot\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = (4+8x) \text{ mm}.$$

Für den 1. Schnittpunkt E erhält man:

$$\mathrm{I}E = \tfrac{1}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = 4 \text{ mm};$$

für den zweiten:

$$\mathrm{I}E' = \tfrac{3}{2}\frac{\lambda\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} = 12 \text{ mm}.$$

Der dritte würde über II hinausgehen, für welche Strecke aber $e - e_1 = d$ zu setzen ist, also:

$$\frac{e_1}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1} = -u + \frac{2q+1}{2} = \frac{2y+1}{2}.$$

Demnach ist über II hinaus:

$$e_1 = \frac{2y+1}{2} \cdot \frac{\lambda \lambda_1}{\lambda + \lambda_1} = (4/_9 + 8/_9 y) \text{ mm}.$$

Die (C)-Curven haben demnach ausserhalb der Pole dieselben Distanzen, wie die (B)-Curven innerhalb und umgekehrt.

3) Die Curven (J). Sie liegen zwischen (B) in der Mitte, und ihre Gleichung ist:

$$\frac{e}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1} = l.$$

Wenn $l = 0$ ist, so wird die Curve ein Kreis, dessen Schnittpunkte gefunden werden, wenn man nacheinander $e_1 + e = d$ und $e_1 - e = d$ setzt und nach e auflöst. Man findet für den Abstand:

rechts von I: $\quad x_1 = \frac{d\lambda}{\lambda + \lambda_1} = 7^1/_9$ mm;

links von I: $\quad x_2 = \frac{d\lambda}{\lambda_1 - \lambda} = 64$ mm.

Der 1. Schnittpunkt liegt um eine Rippendistanz vor der Mediane, der zweite um 72 Rippungen links von I. Der Radius ist:

$$\varrho_1 = \frac{d\lambda\lambda_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2}.$$

4) Die Curven (K). Unter diesen können Kreise nicht vorkommen.

5) Die Curven (D). Ihre Gleichung ist:

$$\frac{e}{\lambda_1} - \frac{e_1}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{2c} \left\{ l(n + n_1) - m(n - n_1) \right\}.$$

Da im angenommenen Falle:

$$\frac{l}{m} = \frac{n - n_1}{n + n_1} = 9/_{41}$$

rational ist, so kann eine dieser Curven ein Kreis werden. Derselbe liegt ebenso gegen II, wie der Kreis (J) gegen I, und ist demselben congruent.

Für unseren Specialfall $n = 437{,}5$ und $n_1 = 280$ ist 17,5 der grösste gemeinschaftliche Theiler. Deshalb erscheint das Augenblicksbild in je zwei Secunden 35 mal, weil die rechte Seite von (J) eine ganze Zahl wird, wenn man $t = 1/17{,}5$ setzt.

Von besonderem Interesse ist es noch, die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Wellenberge auf den (D)-Curven,

also in ihrer Bahn zu bestimmen. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Bewegung in dem Durchschnittspunkte einer (K)-Curve mit einer (D)-Curve. Es war gefunden:

$$\text{(K)} \qquad \frac{e}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1} = m + t(n + n_1),$$

$$\text{(D)} \qquad \frac{e}{\lambda_1} - \frac{e_1}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{2\lambda n}\left\{ l(n + n_1) - m(n - n_1) \right\}.$$

Fixiren wir den Zeitmoment t, betrachten t also als constant, indem wir auf der (K)-Curve fortschreiten, so ist mit Vernachlässigung unendlich kleiner Grössen (Fig. 9):

$$\text{für (K)} \qquad \frac{\partial e}{-\partial e_1} = \frac{\lambda}{\lambda_1}, \quad \frac{\partial e}{-\partial e_1} = \frac{\partial \sigma \cos \gamma}{\partial \sigma \cos \delta} = \frac{\cos \gamma}{\cos \delta},$$

$$\text{für (D)} \qquad \frac{\partial e}{\partial e_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}. \quad \frac{\partial e}{\partial e_1} = \frac{\partial s \cos \alpha}{\partial s \cos \beta} = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta}.$$

Daraus folgt:

$$\cos \alpha : \cos \beta = \lambda_1 : \lambda, \qquad \cos \gamma : \cos \delta = \lambda : \lambda_1 .$$

Da $\lambda < \lambda_1$ angenommen ist, so wird nunmehr sein $\beta > \alpha$, $\gamma > \delta$. Demnach kann $\beta + \delta = \alpha + \gamma = \pi/2$ werden, in welchem Falle (K) und (D) orthogonal sind. Wenn man dagegen eine (K)-Curve mit einer (J)-Curve verbindet, so resultirt:

$$\text{für (J)} \qquad \frac{\partial e}{\partial e_1} = \frac{\lambda}{\lambda_1}, \quad \frac{\partial e}{\partial e_1} = \frac{\partial s_1 \cos \alpha_1}{\partial s_1 \cos \beta_1},$$

$$\text{also:} \qquad \cos \alpha_1 : \cos \beta_1 = \lambda : \lambda_1 = \cos \gamma : \cos \delta .$$

Alsdann ist immer $\alpha_1 + \gamma > \beta_1 + \delta$, d. h. KPJ stets von 90^0 verschieden. Nur für $\lambda_1 = \lambda$ tritt Orthogonalität ein, und wie bereits bemerkt worden ist, coincidiren (J) und (D). (Fig. 8).

Es lassen sich weiter die Winkel α, β, γ, δ, α_1 und β_1 als Functionen von e und e_1 ausdrücken. In kurzer Form ist:

$$\text{(K)} \quad \frac{e}{\lambda} + \frac{e_1}{\lambda_1} = m_1, \qquad \text{(D)} \quad \frac{e}{\lambda_1} - \frac{e_1}{\lambda} = k_1, \qquad \text{(J)} \quad \frac{e}{\lambda} - \frac{e_1}{\lambda_1} = l_1 .$$

Nach der ersten Gleichung ist:

$$e_1^2 = e^2 + d^2 - 2ed \cos \vartheta = m_1^2 \lambda_1^2 - 2 m_1 e \frac{\lambda_1^2}{\lambda} + e^2 \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}$$

und:

$$\frac{e \, \partial \vartheta}{\partial e} = \operatorname{tg} \gamma = \frac{d \cos \vartheta - m_1 \frac{\lambda_1^2}{\lambda} + e \frac{\lambda_1^2 - \lambda^2}{\lambda^2}}{d \sin \vartheta}.$$

Eliminirt man $\cos\vartheta$ und m_1 mittels dieser und der (K)-Gleichung, so resultirt:

$$\operatorname{tg}\gamma^2 = \frac{\left\{d^2 - \left(e^2 + 2ee_1\frac{\lambda_1}{\lambda} + e_1^2\right)\right\}^2}{4e^2d^2\sin\vartheta^2}$$

oder, wenn man den Inhalt des Dreiecks I P II mit $\varDelta$ bezeichnet:

$$\operatorname{tg}\gamma^2 = \frac{\left\{d^2 - \left(e^2 + 2ee_1\frac{\lambda_1}{\lambda} + e_1^2\right)\right\}^2}{16\varDelta^2}.$$

Daraus folgt weiter:

$$\cos\gamma^2 = \frac{\lambda\varDelta^2}{\lambda_1 ee_1\left\{(e+e_1)^2 - d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}}$$

und

$$\cos\delta^2 = \frac{\lambda_1\varDelta^2}{\lambda ee_1\left\{(e+e_1)^2 - d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}}.$$

Um die Werthe von $\cos\alpha$ und $\cos\beta$ zu erhalten, geht man aus von (D) und setzt $-e_1$ statt e_1, k_1 statt m_1 und vertauscht λ und λ_1. Dann findet man:

$$\frac{e\,\partial\vartheta}{\partial e} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{d\cos\vartheta - k_1\frac{\lambda^2}{\lambda_1} + e\frac{\lambda^2-\lambda_1^2}{\lambda_1^2}}{d\sin\vartheta},$$

und wenn man $\cos\vartheta$ und k_1 mittelst (D) und der Relation:

$$e_1^2 = e^2 + d^2 - 2ed\cos\vartheta = k_1^2\lambda^2 - 2k_1 e\frac{\lambda^2}{\lambda_1} + e^2\frac{\lambda^2}{\lambda_1^2}$$

ausdrückt, so erhält man:

$$\cos\alpha^2 = \frac{\lambda_1\varDelta^2}{\lambda ee_1\left\{-(e-e_1)^2 + d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}},$$

und

$$\cos\beta^2 = \frac{\lambda\varDelta^2}{\lambda_1 ee_1\left\{-(e-e_1)^2 + d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}}.$$

Wir haben noch die Winkel α_1 und β_1 für die (J)-Curven zu suchen. In Berücksichtigung von (D) haben wir hierbei λ und λ_1, l_1 und k_1 zu vertauschen. Man erhält:

$$\cos\alpha_1^2 = \frac{\lambda\varDelta^2}{\lambda_1 ee_1\left\{-(e-e_1)^2 + d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}},$$

$$\cos\beta_1^2 = \frac{\lambda_1\varDelta^2}{\lambda ee_1\left\{-(e-e_1)^2 + d^2 + \frac{ee_1}{\lambda\lambda_1}(\lambda_1-\lambda)^2\right\}}.$$

Hieraus folgt nun $\alpha = \beta_1$ und $\beta = \alpha_1$ und weiter, dass in jedem Kreuzungspunkt P die (D)- und (J)-Curven auf den rad. vect. e und e_1 symmetrisch stehen (Fig. 10). Ferner ergibt sich leicht, dass $JPD = \beta - \alpha$ und $JPK_1 = 180 - (\alpha + \delta)$ ist. Diesen Winkel können wir benutzen, die Componenten der Geschwindigkeit auf PD aus denen auf PJ und PK_1 zusammenzusetzen (Fig. 11). Es ist nämlich:

$$v^2 = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)^2 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial s_1}{\partial t}\right)^2 - 2\,\frac{\partial \sigma\, \partial s_1}{\partial t^2} \cos(\alpha + \delta).$$

Aus (K) erhält man beim Fortschreiten von PK nach JD:

$$\frac{\partial e}{\lambda} + \frac{\partial e_1}{\lambda_1} = (n + n_1)\,\partial t = \frac{\partial s_1 \cos\beta}{\lambda} + \frac{\partial s_1 \cos\alpha}{\lambda_1},$$

also:
$$\frac{\partial s_1}{\partial t} = \frac{(n + n_1)\,\lambda_1}{2 \cos\alpha}.$$

Da wir das Gesetz $n\lambda^2 = \text{Const.}$ zu Grunde gelegt haben, so ist:

$$\frac{\partial s_1}{\partial t} = \frac{n}{\cos\alpha} \cdot \frac{\lambda_1{}^2 + \lambda^2}{2\lambda_1} = \frac{c}{\cos\alpha} \cdot \frac{\lambda_1{}^2 + \lambda^2}{2\lambda\lambda_1}.$$

Aus (J) findet man beim Fortschreiten von PJ nach $K_1 D$:

$$\frac{\partial e}{\lambda} - \frac{\partial e_1}{\lambda_1} = (n - n_1)\,\partial t = \frac{\partial \sigma \cos\gamma}{\lambda} + \frac{\partial \sigma \cos\delta}{\lambda_1},$$

also:
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{(n - n_1)\,\lambda_1}{2 \cos\delta} = \frac{c}{\cos\delta} \cdot \frac{\lambda_1{}^2 - \lambda^2}{2\lambda\lambda_1}.$$

Demgemäss ist:

$$v^2 = \frac{c_1{}^2}{4}\left\{\left(\frac{n - n_1}{n_1 \cos\delta}\right)^2 + \left(\frac{n + n_1}{n_1 \cos\alpha}\right)^2 - \frac{2(n^2 - n_1{}^2)}{n_1{}^2 \cos\alpha \cos\delta} \cos(\alpha + \delta)\right\}$$
$$= \frac{c^2}{4\lambda^2\lambda_1{}^2}\left\{\frac{(\lambda_1{}^2 - \lambda^2)^2}{\cos\delta^2} + \frac{(\lambda_1{}^2 + \lambda^2)^2}{\cos\alpha^2} - \frac{2(\lambda_1{}^4 - \lambda^4)}{\cos\alpha \cos\delta} \cos(\alpha + \delta)\right\}.$$

Hierin können auch die Winkelfunctionen eliminirt werden. Wird $\lambda_1 = \lambda$, $n_1 = n$, so wird:

$$\alpha = \beta = \alpha_1 = \beta_1, \qquad \gamma = \delta.$$

Dann werden (J) und (D) identische feste Curven, (K) Ellipsen und (K) und (D) orthogonal. Die Wellenberge bewegen sich auf festen Hyperbeln (Fig. 8). Die Winkelfunctionen reduciren sich dabei auf folgende Ausdrücke:

$$\cos\alpha^2 = \frac{\varDelta^2}{e e_1 \{d^2 - (e - e_1)^2\}} = \frac{e e_1 - b^2}{e e_1},$$

wo b die Nebenaxe der Hyperbel ist. Es folgt daraus die bekannte Beziehung:

$$\sin\alpha^2 = \frac{b^2}{e e_1}.$$

Wenn $\lambda_1 = \lambda$ ist, so ist infolge des physikalischen Gesetzes auch $n_1 = n$ und somit:

$$v = \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{c}{\cos\alpha} = \frac{n\lambda}{\cos\alpha}.$$

Da zugleich: $$\cos\alpha^2 = \frac{(e+e_1)^2 - d^2}{4 e e_1}$$

ist, so wird für jeden Axenpunkt zwischen I und II $\cos\alpha = 0$ und $v = \infty$. Für unendlich grosse e und e_1, also unendlich entfernte Punkte der Niveaufläche, wird $\cos\alpha = 1$, $v = n\lambda = c$, also constant.

Wenn sich das eine System centrifugal, das andere centripetal fortbewegt, so hat man c_1 negativ zu nehmen. Bei gleichem λ wandern die Hyperbeln, und ruhen die Ellipsen. Ist λ_1 von λ verschieden, so wandern die inneren Cartesischen Ovale langsam, die äusseren rasch; die (B)-Curven gehen mit dem centrifugalen Systeme, die (C)-Curven sind centripetal, wenn n für die centrifugalen Wellen grösser ist als n_1, und umgekehrt. Derartige Vorgänge wird man beobachten, wenn in einem elliptischen Gefässe in den beiden Brennpunkten Wellensysteme verschiedener Breite erregt werden.

VI. *Ueber die Bestimmung der inneren Reibung nach Coulomb's Verfahren;*
von Oskar Emil Meyer.

Für den Reibungscoëfficienten einer Flüssigkeit oder eines Gases erhält man aus Versuchen, welche in der Weise Coulomb's[1]) mit schwingenden Scheiben ausgeführt sind, bekanntlich etwas zu grosse Werthe[2]), wenn man sich

1) Coulomb, Mém. de l'Inst. nat. 3. p. 246. An IX.
2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 67. 1861.

der von Stokes[1]) und von mir[2]) theoretisch entwickelten Formeln zur Berechnung bedient. Dieser Uebelstand rührt daher, dass es nicht gelungen ist, die mathematische Theorie soweit durchzuführen, dass der Einfluss der inneren Reibung ganz vollständig in Rechnung gezogen wäre. Es ist nur diejenige Reibung berücksichtigt worden, welche zwischen den horizontalen, der schwingenden Scheibe parallelen Schichten der Flüssigkeit ausgeübt wird, nicht aber diejenige, durch welche die Bewegung über den Rand der Scheibe und über die Cylinderfläche, welche die Verlängerung der Randfläche bildet, hinaus an die im äusseren Theile des Behälters befindlichen Flüssigkeitsmassen übertragen wird.

Ein glücklicher Versuch, diesen Mangel auszugleichen, ist kürzlich von Walter König[3]) gemacht worden, indem er zu der auch von mir benutzten Stokes'schen Formel für das logarithmische Decrement der Amplituden ein Correctionsglied hinzufügte. Bei der Berechnung seiner eigenen Beobachtungen bewährte sich diese Verbesserung vortrefflich; ebenso genügt sie, wie ich durch die weiterhin mitgetheilten Zahlen zeigen werde, in sehr befriedigender Weise, um die Abweichung zu beseitigen, welche bisher zwischen meinen Versuchen über die Reibung von Flüssigkeiten und von Luft einerseits und den Beobachtungen über Strömung in Röhren andererseits zu bestehen schien.

Das Verfahren, durch welches Hr. König zu seiner Verbesserung der älteren Formel gelangt, beruht im wesentlichen auf folgender Betrachtung. Die Reibung des umgebenden Mediums übt auf die Bewegung eines schwingenden Apparates einen doppelten Einfluss aus, indem sie nicht blos die Schwingungsbögen allmählich verkleinert, sondern auch die Schwingungszeit so vergrössert, als ob das Trägheitsmoment um einen dem logarithmischen Decrement der Amplituden angenähert proportionalen Betrag zugenommen hätte. Diese zunächst einen schwingenden festen Körper betreffende

1) G. G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. **9.** part II, p. [78]. 1850.
2) O. E. Meyer, Crelle's Journ. f. Math. **59.** p. 274. 1861.
3) W. König, Ueber die Bestimmung von Reibungscoëfficienten u. s. w. Habilitationsschrift. Leipzig 1887. Wied. Ann. **32.** p. 193. 1887.

Bemerkung darf auf eine flüssige Masse übertragen werden, und zwar in unserem Falle auf eine über oder unter der Scheibe des Coulomb'schen Apparates befindliche flüssige Scheibe von gleichem Durchmesser, weil nach der angenähert richtigen Voraussetzung der älteren Theorie innerhalb einer solchen, als unendlich dünn gedachten Scheibe keine Verschiebungen der Bestandtheile gegeneinander vorkommen. Das Trägheitsmoment einer solchen Scheibe, welches den Werth $\frac{1}{2}\pi\varrho R^4\delta$ hat, wenn ich, wie in meinen früheren Abhandlungen, durch ϱ die Dichtigkeit der Flüssigkeit, durch R den Halbmesser der Scheibe und durch δ die Dicke der flüssigen Schicht bezeichne, wird durch die Reibung an ihrem äusseren Rande scheinbar vermehrt zu dem Betrage:

$$\tfrac{1}{2}\pi\varrho R^4\delta(1+2l),$$

worin l nach einer von Klemenčič für das Decrement πl der Schwingungen eines Cylinders in einer Flüssigkeit aufgestellten Formel der Werth:

$$l=\frac{1}{R}\sqrt{\frac{2\eta}{\pi\varrho}T}$$

zukommt, wenn η der Reibungscoëfficient der Flüssigkeit ist, und T die Schwingungszeit bedeutet. Demnach ist nach König an meinen Formeln die Verbesserung anzubringen, dass die Grösse R^4 durch $R^4(1+2l)$ zu ersetzen sei, oder dass die Zahl:

$$\varkappa=\frac{\pi\varrho R^4}{4M}\sqrt{\frac{2\eta}{\pi\varrho}T},$$

welche aus dem beobachteten Decremente zunächst berechnet wird, um aus ihr mittelst des bekannten Werthes des Trägheitsmoments M und der übrigen vorkommenden Grössen den Reibungscoëfficienten η zu erhalten, noch mit dem Factor $1+2l$ versehen werden müsse.

Theorie.

Es wird nicht überflüssig sein, die Richtigkeit dieses Schlusses durch eine mathematische Rechnung, welche sich auf die in meiner theoretischen Abhandlung enthaltenen Differentialgleichungen stützt, strenger zu beweisen.

Die Auflösung, welche ich jetzt gebe, geht in der Annäherung einen Schritt weiter, als die früher gefundene; doch

beruht auch sie noch auf Voraussetzungen, welche der Wirklichkeit nicht völlig genau entsprechen. Ich muss auch jetzt noch einen Theil der wirklich stattfindenden Reibung vernachlässigen, sodass auch die nach den neuen Formeln berechneten Werthe des Reibungscoëfficienten etwas zu gross ausfallen.

Wenn wir Punkte gleicher Winkelgeschwindigkeit in der Flüssigkeit suchen, so werden wir finden, dass sie geschlossene Oberflächen bilden, welche die Scheibe des Apparates umschliessen, und welche, je näher sie der Scheibe liegen, um so mehr der Gestalt der Scheibe selber, also der Form eines flachen Cylinders ähnlich werden. Daraus folgt, dass an Stellen, welche dicht über oder unter der Scheibe und der Drehungsaxe näher als der Rand der Scheibe, liegen, die Winkelgeschwindigkeit ψ sich nur sehr wenig mit dem Abstande r von der Axe verändert, dagegen weit stärker mit dem senkrechten Abstande x von der wagrecht gelegenen Mittelebene der Scheibe. Dagegen gilt für Stellen, deren Entfernung r von der Drehungsaxe grösser als der Radius R der Scheibe ist, gerade das Umgekehrte, insofern als die Winkelgeschwindigkeit ψ sich nur wenig mit der verticalen Höhe x ändert, dagegen desto stärker mit der Entfernung r von der Axe. Hierauf beruhen die Vernachlässigungen, welche ich einführen will.

Um ihren Sinn klarer hervortreten zu lassen, stelle ich mir statt des wirklichen Vorganges einen anderen vor, welcher freilich durch ein Experiment nicht herzustellen, aber doch denkbar ist. Die Flüssigkeit, und zwar sowohl die innerhalb des über und unter der Scheibe stehenden Cylinders vom Radius R, als auch die ausserhalb desselben befindliche, theile ich durch horizontale Ebenen in unendlich dünne Schichten. In irgend einer dieser Schichten soll die Winkelgeschwindigkeit innerhalb des Cylinders, also so lange, als $r < R$ bleibt, nicht variiren, wohl aber ausserhalb, also für $r > R$. Zwei solcher Schichten, welche einander berühren, üben Reibung aufeinander aus; aber diese Reibung will ich nur auf dem Theile der Berührungsfläche, welcher in den Cylinder $r = R$ hineinfällt, berücksichtigen; ausserhalb desselben vernachlässige ich sie, denke mir also die ausserhalb befindliche

Flüssigkeit in einem solchen Zustande, dass eine Uebertragung von Geschwindigkeit durch Reibung nur in horizontaler, nicht aber in verticaler Richtung geschehen kann.

Demgemäss ersetze ich die früher aufgestellte, zur Bestimmung der Winkelgeschwindigkeit ψ der Flüssigkeit dienende partielle Differentialgleichung[1]):

$$\varrho \frac{d\psi}{dt} = \eta \left\{ \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d}{r\,dr}\left(\frac{d\,.\,r^2\psi}{r\,dr}\right) \right\}$$

durch die einfachere Gleichung:

$$\varrho \frac{d\psi}{dt} = \eta \frac{d}{r\,dr}\left(\frac{d\,.\,r^2\psi}{r\,dr}\right) = \eta \left\{ \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{3}{r}\frac{d\psi}{dr} \right\},$$

welche nur noch die Coordinate r und die Zeit t als unabhängige Variabeln enthält. Doch bleibt dabei zu bemerken, dass ψ auch von x abhängt.

Für Punkte innerhalb des durch den Scheibenrand gelegten Cylinders, also für $r < R$, ist ein so einfaches Verfahren zur Aufstellung der Differentialgleichung nicht zulässig; denn es ist zu berücksichtigen, dass eine flüssige Scheibe vom Halbmesser R und der Höhe dx ohne innere Verschiebungen, also wie eine feste Scheibe, um ihren Schwerpunkt schwingt unter dem Einflusse einer dreifachen Reibung an der unteren und der oberen ebenen Fläche, sowie an dem kreisförmig begrenzenden Rande. Bildet man die Summe der Drehungsmomente dieser Kräfte[2]), so gelangt man zu der für $r < R$ geltenden Differentialgleichung:

$$\varrho \frac{d\psi}{dt} = \eta \left\{ \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4}{R}\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=R} \right\},$$

in deren letztem Gliede für die Variable r der Grenzwerth R zu setzen ist.

Durch ein ganz gleiches Verfahren erhält man ebenso wie früher die Differentialgleichung[3]):

$$M \frac{d^2\varphi}{dt^2} = -\tau\varphi + 2\pi\eta \left\{ R^3 \int_{-c_1}^{c_1} dx \left(\frac{d\psi}{dr}\right)_R + \int_0^R dr\, r^3 \left[\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{c_1} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{-c_1} \right] \right\},$$

1) O. E. Meyer, Crelle's Journ. f. Math. **59.** p. 244. Formel (6). 1861.

2) Vgl. L. Grossmann, Inaug.-Diss. Breslau 1880; Wied. Ann. **16.** p. 619. 1882.

3) O. E. Meyer, Crelle's Journ. **59.** p. 244. Formel (7). 1861.

welche zusammen mit der Bedingung, dass sowohl für $r=R$, als auch für $x \pm c_1$

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt}$$

wird, den Winkel φ bestimmt, um welchen die Scheibe zur Zeit t aus ihrer Gleichgewichtslage herausgedreht ist; c_1 ist die halbe Dicke der Scheibe, und die den Differentialquotienten angehängten Indices bezeichnen die Werthe, welche den Coordinaten r oder x in diesen Functionen zu geben sind.

Den Differentialgleichungen suche ich zu genügen, indem ich unter Rücksicht auf die Bedingung der Stetigkeit bei $r = R$

$$\text{für } r > R \qquad \psi = \Omega(x)\,\mathrm{P}(r)e^{-m^2 t},$$
$$\text{„ } r < R \qquad \psi = \Omega(x)\,\mathrm{P}(R)e^{-m^2 t}$$

setze, worin Ω und P Functionen bedeuten, welche die Differentialgleichungen:

$$0 = \frac{d^2\Omega(x)}{dx^2} + p^2\Omega(x),$$
$$0 = \frac{d^2\mathrm{P}(r)}{dr^2} + \frac{3}{r}\frac{d\mathrm{P}(r)}{dr} + q^2\mathrm{P}(r)$$

erfüllen, während die constanten Parameter m, p, q unter einander durch die Beziehungen:

$$\frac{\varrho}{\eta}m^2 = q^2 = p^2 - \frac{4}{R}\left(\frac{1}{\mathrm{P}(r)}\frac{d\mathrm{P}(r)}{dr}\right)_{r=R}$$

verbunden sind. Durch Integration ergibt sich zunächst der Ausdruck:

$$\Omega(x) = A\cos px + B\sin px,$$

in welchem eine der beiden Constanten A und B durch die Bedingung bestimmt werden kann, dass in einem Abstande c_2 von der Mittelebene der Scheibe, wo wir uns den festen Boden oder Deckel des Gefässes denken, die Bewegung aufhört; so erhalten wir

$$\Omega(x) = C\frac{\sin p(c_2 \mp x)}{\sin p(c_2 - c_1)},$$

wo das obere Vorzeichen für positive, das untere für negative Werthe von x gilt, während C eine neue Constante ist, durch welche die Ablenkung der Scheibe nach der Formel:

$$\varphi = -\frac{C}{m^2}e^{-m^2 t}$$

bestimmt wird. Der zweiten Differentialgleichung genügen zwei Functionen von r, von welchen die eine:

$$S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1-z^2}\, e^{qirz} \qquad i = \sqrt{-1}$$

ist, während die andere mit Hülfe dieser ersten durch die Gleichung:

$$Q(qr) = S(qr) \int \frac{dr}{r^3 S(qr)^2}$$

gefunden wird; dieselbe kann aber in dem Falle, dass die Constante qi einen reellen Theil von negativem Werthe besitzt, auch in der Form:

$$Q(qr) = \int_1^\infty dz \sqrt{z^2-1}\, e^{qirz}$$

dargestellt werden. Von diesen beiden Functionen S und Q behalte ich nur die letztere bei, weil ich voraussetzen will, dass die Flüssigkeit in horizontaler Richtung unbegrenzt sei, wodurch die Bedingung, dass ψ für $r = \infty$ verschwindet, nothwendig wird. Somit setze ich schliesslich als Werthe der Winkelgeschwindigkeit ψ und des Ablenkungswinkels φ die Summe folgender particularen Lösungen an:

$$\text{für } r < R \qquad \psi = \Sigma\, C \frac{\sin p\,(c_2 \mp x)}{\sin p\,(c_2 - c_1)}\, e^{-m^2 t}$$

$$\text{für } r > R \qquad \psi = \Sigma\, C \frac{\sin p\,(c_2 \mp x)}{\sin p\,(c_2 - c_1)} \frac{Q(qr)}{Q(qR)}\, e^{-m^2 t}$$

$$\varphi = -\Sigma \frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}.$$

Von der Bestimmung der Constanten C aus dem Anfangszustande zur Zeit $t = 0$ können wir hier absehen, müssen aber den Parameter m näher untersuchen, von welchem p und q nach der Doppelgleichung:

$$\frac{\varrho}{\eta} m^2 = q^2 = p^2 - \frac{4}{R} Q'(qR)$$

abhängen, wenn $Q'(qr) = \frac{1}{Q(qr)} \frac{d\,Q(qr)}{dr}$ die logarithmische Derivirte von Q bedeutet. Wir erhalten m aus der Differentialgleichung für die Bewegung der Scheibe, welche durch Einsetzen der Functionen die Form:

$$0 = \mathrm{M}m^4 + \tau - \pi\eta m^2\{pR^4 \operatorname{cotg} p(c_2 - c_1) - 4c_1 R^3 Q'(qR)\}$$

annimmt. Diese Gleichung besitzt, wie die früher untersuchte einfachere, unendlich viele Wurzeln m; doch kommen von diesen aus den früher erörterten Gründen für das Experiment nur die complex-imaginären in Betracht, und von diesen brauchen wir nur die eine Wurzel:

$$m = a + bi,$$

in der beide Grössen a und b reell und positiv sind, zu berechnen, um durch Vertauschung der Vorzeichen die übrigen zu erhalten. Dasselbe gilt nach der obigen Doppelgleichung von q und, wie wir gleich einsehen werden, auch von p. Aus dem Quadrate:

$$m^2 = a^2 - b^2 + 2abi$$

erhält man dann die Schwingungszeit T und das logarithmische Decrement ε nach den Formeln:

$$T = \frac{\pi}{2ab}, \qquad \varepsilon = (a^2 - b^2)T.$$

Bei der Berechnung beschränke ich mich auf den Fall, dass der Abstand der Scheibe von der ruhenden Grenze $c_2 - c_1 = \infty$ gesetzt, und dass zugleich der Radius R der Scheibe im Verhältniss zu der Grösse $\sqrt{\eta/\varrho}$ als sehr gross angesehen werden darf. Dann ist die in der hier zulässigen Form von

$$Q(qr) = \int_1^\infty dz\sqrt{z^2 - 1}\, e^{iqrz}$$

vorkommende Exponentialfunction, in deren Exponent:

$$iqrz = (ai - b)rz\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}}$$

die Variabele r nie kleiner als R ist, eine mit wachsendem z sehr rasch abnehmende Function; denn nach früheren Rechnungen ist annäherungsweise

$$b = \sqrt{\frac{\pi}{2T}}, \quad \text{also} \quad br\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}} = r\sqrt{\frac{\pi\varrho}{2\eta T}}$$

eine Grösse von beträchtlichem Werthe. Daraus folgt, dass der Werth der als bestimmtes Integral Q dargestellten Summe hauptsächlich durch denjenigen Werth bedingt wird, welchen

die zu integrirende Function in der Nähe ihres kleinsten Arguments $z = 1$ annimmt. Dieselbe Eigenschaft besitzt die derivirte Function:

$$\frac{dQ(qr)}{dr} = iq \int_1^\infty dz\, z \sqrt{z^2 - 1}\, e^{iqrz}.$$

Also ist angenähert der Werth des Verhältnisses

$$\frac{1}{Q(r)} \frac{dQ(qr)}{dr} = Q'(qr) = iq.$$

Hieraus ergibt sich zunächst für p^2 der angenäherte Werth:

$$p^2 = q^2 + 4i \frac{q}{R},$$

und weiter, da q und R bei den Experimenten grosse Werthe haben, für p angenähert

$$p = q + 2\frac{i}{R} = a\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}} + \left(b\sqrt{\frac{\varrho}{\eta}} + \frac{2}{R}\right) i.$$

Da der imaginäre Theil dieser Grösse mit einem positiven Factor behaftet ist, so ist für $c_2 - c_1 = \infty$

$$\operatorname{ctg} p\,(c_2 - c_1) = -i.$$

Nach diesen Erörterungen wird die zur Bestimmung von m dienende Formel angenähert:

$$0 = \mathrm{M} m^4 + \tau - \pi \eta m^2 \left\{ \left(\frac{2}{R} - qi\right) R^4 - 4c_1 R^3 qi \right\}$$

oder nach einer kleinen Umgestaltung

$$0 = \left(m^2 - \pi\eta \frac{R^3}{\mathrm{M}}\right)^2 + \frac{\tau}{\mathrm{M}} - \left(\pi\eta \frac{R^3}{\mathrm{M}}\right)^2 + \pi \frac{R^4 + 4c_1 R^3}{\mathrm{M}} \sqrt{\eta\varrho}\, m^3 i.$$

Diese Gleichung vierten Grades unterscheidet sich von der in meiner früheren Arbeit aufgestellten[1]) durch zwei hinzugetretene Glieder. Das eine derselben besteht in der bereits früher angebrachten Correction der Grösse R^4, welche in:

$$R^4 + 4c_1 R^3 = (R + c_1)^4$$

verwandelt ist, sodass der Radius R annäherungsweise um die halbe Dicke c_1 der Scheibe zu vermehren ist.

Das andere, neu hinzugekommene Glied enthält die

1) O. E. Meyer, Crelle's Journ. f. Math. **59.** p. 256. Formel (6); p. 248. Gl. (3). 1861.

König'sche Verbesserung. Vernachlässigen wir in der Gleichung alle Potenzen von η, welche höher als die erste sind, so erkennt man, ohne die Gleichung aufzulösen, dass der früher berechnete Werth von

$$m^2 = a^2 - b^2 + 2ab\sqrt{-1}$$

um die Grösse: $$\pi \frac{R^3}{M} \eta$$

vermehrt werden muss. Dieser Zuwachs ist reell, betrifft also nur den reellen Theil $a^2 - b^2$ und somit das logarithmische Decrement der Schwingungen:

$$\varepsilon = (a^2 - b^2)\,T,$$

welches um: $$\pi \frac{R^3}{M} \eta\, T$$

zu vergrössern ist. Das aber ist die König'sche Correction; denn es wird angenähert

$$\varepsilon = \pi \frac{\pi \varrho R^4}{4\,M} \sqrt{\frac{2\eta}{\pi\varrho}\,T} + \pi \frac{R^3}{M} \eta\, T = \pi \varkappa (1 + 2l).$$

Reibung tropfbarer Flüssigkeiten.

Nach den so verbesserten Formeln habe ich meine mit dem Coulomb'schen Apparat ausgeführten Beobachtungen neu berechnet. Früher hatte ich die Reihenentwickelung[1]):

$$\varepsilon = \pi \varkappa (1 - \varkappa + \tfrac{3}{4}\varkappa^2 - \cdot\cdot)$$

benutzt, um aus dem beobachteten Decremente ε zunächst $\varkappa$ und aus dieser Grösse die Reibungsconstante η herzuleiten. Statt dieser Formel ist jetzt:

$$\varepsilon = \pi \varkappa \left\{1 - \left(1 - \frac{8\,M}{\pi \varrho R^5}\right) \varkappa + \cdots\right\}$$

zu schreiben, da unter Vernachlässigung des unerheblichen Unterschiedes zwischen der Schwingungszeit des Apparates im leeren Raume und in der Flüssigkeit das hinzutretende Correctionsglied:

$$\pi \frac{R^3}{M} \eta\, T = \frac{8\,M}{\varrho R^5} \varkappa^2$$

zu setzen ist. Durch Umkehrung der Reihe erhalte ich

$$\varkappa = \frac{\varepsilon}{\pi} + \left(1 - \frac{8\,M}{\pi \varrho R^5}\right)\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^2 + \cdots$$

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 74. 1861.

Also ist an den früher berechneten Werthen von $\varkappa$ eine Verbesserung von der Ordnung des Quadrates des logarithmischen Decrements anzubringen, und infolge dessen ist die aus $\varkappa$ berechnete Constante:

$$\sqrt{\frac{\pi \varrho \eta}{8}} \quad \text{um} \quad \frac{8}{\pi \varrho R \sqrt{T}} \left(\frac{M}{R^4} \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^2$$

zu vermindern. Der Betrag dieser Correction wird noch geringer, wenn wir an derselben die Verbesserung anbringen, erstens R^4 durch $R^4 + 4 R^3 c_1$ und zweitens ε durch $\varepsilon - \varepsilon_0$ zu ersetzen, wo ε_0 das ausserhalb der Flüssigkeit beobachtete Decrement bedeutet.

Dieses Verfahren habe ich zunächst auf die Werthe jener Constanten[1]) angewandt, welche ich durch eine mit verschiedenen Scheiben in destillirtem Wasser von 15,5° C. angestellte Beobachtungsreihe erhalten hatte.

Apparat mit	Radius cm	Constante früher	Constante verbessert	Reibungscoëfficient früher	Reibungscoëfficient verbessert
Ansatzscheiben . . .	2,44	0,09194	0,06787	—	0,01174
kleiner Messingscheibe .	5,59	7388	6704	0,01393	1146
Glasscheibe	5,83	7421	6753	1405	1162
grosser Messingscheibe .	7,87	7254	6780	1328	1172
Weissblechscheibe . .	10,75	7159	6878	1308	1206.

Für dieselbe Temperatur fand Poiseuille aus Beobachtungen über Strömung in Röhren $\eta = 0{,}01127$. Demnach genügt die König'sche Correction recht befriedigend, um die bisher den Ergebnissen meiner Versuche fehlende Uebereinstimmung unter einander und mit den aus Strömungsbeobachtungen herzustellen.

Dieselben Beobachtungen habe ich mit der Formel König's[2]) auch so verglichen, dass ich aus dem Poiseuille'schen Werthe $\eta = 0{,}01127$ nach der Formel den Werth des Decrements theoretisch berechnet habe.

	berechnet	beobachtet
Apparat mit Ansatzscheiben . . .	0,00091	0,00105
mit der kleinen Messingscheibe	0,01930	0,01972
„ „ Glasscheibe	0,02438	0,02496
„ „ grossen Messingscheibe	0,05777	0,05880
„ „ Weissblechscheibe . .	0,16747	0,17434

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113.** p. 233 unten. 1861.

2) König, Habilitationsschrift. p. 29. Wied. Ann. **32.** p. 218. 1887.

Die beobachteten Werthe sind also ohne Ausnahme grösser als die berechneten, wie es nach den Voraussetzungen der oben entwickelten Theorie zu erwarten war. Doch muss anerkannt werden, dass durch die König'sche Verbesserung der Formel der Einklang zwischen Theorie und Beobachtung erheblich gewonnen hat, besonders bei den kleineren Scheiben.

Nach diesem Erfolge habe ich es der Mühe werth erachtet, auch die meisten anderen, weiterhin in meiner ersten Abhandlung[1]) mitgetheilten Beobachtungen nach der neuen Formel umzurechnen.

Reibungscoëfficienten des destillirten Wassers.

Temperatur	Alte Berechnung	Neue Berechnung	Nach Poiseuille	Hyperbol. Formel
8,7	0,0169	0,0141	0,0136	0,0139
10,1	157	129	131	133
12,5	150	127	122	125
15,5	137	117	113	116
17,8	126	110	107	110
17,9	130	111	106	110
21,6	119	102	097	104
23,9	112	097	092	097
28,5	102	089	083	089
33,7	093	081	074	081

Den hier aufgeführten neu berechneten Zahlen, welche sich von den früher angenommenen zum Theil beträchtlich unterscheiden, habe ich zur Vergleichung diejenigen gegenübergestellt, welche eine von mir aus Poiseuille's Beobachtungen abgeleitete Formel[2]):

$$\eta = \frac{0,01775}{(1 + 0,01104\,\vartheta)\,(1 + 2\,.\,0,01104\,\vartheta)}$$

liefert. Besser werden meine Zahlenwerthe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ϑ durch das aus ihnen berechnete hyperbolische Gesetz, welches mit dem von Rosencranz aufgestellten fast übereinstimmt:

$$\eta = \frac{0,0183}{1 + 0,0369\,.\,\vartheta}$$

wiedergegeben, wie die letzte Zahlenreihe lehrt.

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113.** p. 399 u. folg. 1861.

2) O. E. Meyer u. Rosencranz, Wied. Ann. **2.** p. 387. 1877.

Alaunlösung von 3,650 Thl. wasserfreiem Alaun in 100 Thl. Wasser oder 3,521 Thl. Salz in 100 Thl. Lösung.

Temp.	Alte	Neue Berechnung
10,4°	0,0193	0,0164
12,15	180	150
22,3	141	120.

Der Reibungscoëfficient wächst bei Alaunlösung in demselben Verhältnisse wie der Salzgehalt, sodass aus diesen Zahlen der Werth für jede andere Concentration leicht berechnet werden kann.

Lösung von schwefelsaurem Natron.

Salzgehalt		Temp.	Alte	Neue Ber.	η_0	Temp.-Coeff.
10,425	9,441	10,4	0,0229	0,0185	0,0296	0,0580
		12,6	209	170		
		17,9	176	146		
7,780	7,218	12,4	189	155	0,0253	0,0502
		13,4	185	152		
		18,1	159	133		
5,160	4,907	9,9	189	156	0,0230	0,0459
		13,75	171	143		
		18,1	149	125		
2,567	2,503	10,2	174	145	0,0205	0,0412
		12,75	161	135		
		18,0	138	117		

Der Salzgehalt ist hier, wie weiterhin überall, so angegeben, dass die erste Zahl ausdrückt, wie viel wasserfreies Salz in 100 Theilen Wasser gelöst war, die zweite, wie viel in 100 Theilen Lösung. Aus den unter der Ueberschrift „Neu“ zusammengestellten neu berechneten Werthen des Reibungscoëfficienten habe ich Formeln von der Gestalt:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \beta \vartheta}$$

für jede Lösung berechnet; die beiden letzten Zahlenreihen enthalten die Werthe von η_0 und β.

Lösung von schwefelsaurem Kali.

Salzgehalt		Temp.	Alt	Neu
13,30	11,74	17,5	0,0155	0,0133
		30,3	121	104
8,865	8,14	10,95	170	142
		17,9	145	123
		35,0	107	089
4,43	4,24	11,6	163	138
		18,0	146	124
		34,4	098	086

Lösung von salpetersaurem Natron.

Salzgehalt		Temp.	Alt	Neu	η_0	Temp.-Coëff.
82,62	45,24	17,9	0,0351	0,0255		
57,11	36,35	12,8	299	228	0,0291	0,0233
		17,0	266	207		
		23,8	231	187		
35,26	26,07	−3,0	340	257	0,0283	0.0280
		14,1	211	166		
		16,5	199	161		
		23,9	166	137		
16,31	14,02	−2,35	253	200	0,0191	0,0306
		9,3	185	152		
		16,5	150	126		
		24,1	131	111		

Lösung von salpetersaurem Kali.

Salzgehalt		Temp.	Alt	Neu	η_0	Temp.-Coëff.
16,76	14,35	10,55	0,0147	0,0128	0,0155	0,0279
		10,7	142	119		
		12,7	132	111		
		17,85	124	106		
		21,65	111	095		
11,81	10,57	10,45	150	126	0,0166	0,0307
		23,2	113	097		
7,70	7,15	10,42	151	127	0,0169	0,0322
		23,8	111	096		
4,79	4,57	10,5	151	127	0,0179	0,0349
		23,5	113	098		

Aus den letzten 4 Tabellen habe ich die in der folgen den zusammengestellten Werthe für 17,9° berechnet, um die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Salzgehalt anschaulich zu machen. Ebenso wie früher habe ich versucht, diese Abhängigkeit durch Formeln von der Gestalt:

$$\eta = \{\eta_w + 2\eta_{ws}\sigma + \eta_s\sigma^2\}\left(\frac{\varrho}{1+\sigma}\right)^2$$

darzustellen, indem ich für σ den Salzgehalt in 1 Theil Wasser, für ϱ die Dichtigkeit der Lösung und für η_w die innere Reibung des Wassers einführte; die berechneten Werthe der Constanten η_{ws} und η_s, welche die Reibung des Salzes gegen Wasser und die innere Reibung des flüssigen Salzes bedeuten sollen, habe ich beigefügt.

	100 σ	Alt	Neu	η_{ws}	η_s
Schwefelsaures Natron	10,425	0,0176	0,0145	0,0112	0,186
	7,780	160	133		
	5,160	150	126		
	2,567	138	117		
Schwefelsaures Kali .	13,298	0,0154	0,0132	0,0127	0,000
	8,865	145	127		
	4,432	146	125		
Salpetersaures Natron	82,62	0,0351	0,0255	0,0078	0,033
	57,11	261	205		
	35,26	193	155		
	16,31	147	124		
Salpetersaures Kali .	16,76	0,0124	0,0103	0,0029	0,000
	11,81	128	107		
	7,70	129	107		
	4,80	130	110		
Wasser	0	0,0130	0,0110		

Reibung von gemischten Salzlösungen.

Salzgehalt				Temp.	Alt	Neu
Lösung von Kali- und Natronsalpeter.						
0,00	KNO_3	13,01	$NaNO_3$	16,9	0,0148	0,0124
5,11	„	9,04	„	16,2	145	122
7,69	„	7,04	„	16,2	138	116
11,57	„	4,02	„	15,5	136	115
13,93	„	2,20	„	16,0	132	111
Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron.						
5,86	Na_2SO_4	5,71	$NaNO_3$	15,8	0,0164	0,0136
Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali.						
6,65	K_2SO_4	4,18	KNO_3	18,0	0,0139	0,0117
7,34	„	2,88	„	—	142	119
Lösung von salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Natron.						
13,87	KNO_3	1,80	Na_2SO_4	16,0	0,0137	0,0115
11,49	„	3,28	„	15,6	145	121
7,58	„	5,71	„	15,5	159	132
5,02	„	7,30	„	16,0	166	138
Lösung von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Kali.						
4,08	K_2SO_4	9,02	$NaNO_3$	14,5	0,0160	0,0132
7,52	„	6,01	„	14,8	161	134
10,47	„	3,00	„	15,1	164	136

Reibungscoëfficient des Rüböls.

Temp.	Alte	Neue Berechn.	Temp.	Alte	Neue Berechn.
0°	69,3	25,3	18,1°	3,44	1,69
6,5	14,9	5,18	27,0	2,19	1,20
12,4	7,52	3,08	29,5	1,65	0,96
13,9	6,79	2,82	31,6	1,50	0,90

Bei Flüssigkeiten von grosser Zähigkeit, wie Oel, ist also der Betrag der Correction sehr erheblich, und es ist anzu-

nehmen, dass auch die neu berechneten Werthe noch beträchtlich grösser als die wahren sein mögen.

Reibung der Luft.

Das Rechnungsverfahren, welches ich auf meine mit tropfbaren Flüssigkeiten angestellten Beobachtungen mit gutem Erfolge angewandt habe, bewährt sich nicht bei der Berechnung der über die Reibung der Luft ausgeführten Versuche; denn der Werth der Correction fällt, da im Nenner die Dichtigkeit ϱ vorkommt, bei Flüssigkeiten von so geringer Dichte und verhältnissmässig so starker Reibung, wie sie die Luft besitzt, sehr gross aus. Es ist daher zweckmässiger, die früher berechneten Werthe gar nicht zu benutzen, sondern den Reibungscoefficienten aus den unmittelbar beobachteten Grössen neu zu berechnen.

Bei meinen Versuchen über die Reibung der Luft[1]) habe ich das Verfahren Coulomb's so abgeändert, dass ich am Apparat statt einer drei Scheiben anbrachte, welche auf der Axe verschoben werden konnten. Ich liess diese drei Scheiben einmal von einander getrennt schwingen und dann so auf einander liegend, dass die Reibung der Luft an den vier mittleren Scheibenflächen beseitigt war. Die Differenz der bei beiden Anordnungen beobachteten logarithmischen Decremente ε' und ε stellte ich dann durch die Formel:[2])

$$\lambda = \varepsilon' - \varepsilon = 2\varkappa = \frac{\pi R^4}{M} \sqrt{\frac{\pi}{2} \eta \varrho T}$$

dar, da es wegen der Kleinheit von η und ϱ erlaubt ist, höhere Potenzen von $\varkappa$ zu vernachlässigen.

Diese Formel ist jetzt durch das von König hinzugefügte Glied zu vervollständigen, so dass wir zur Bestimmung der zuvörderst gesuchten Unbekannten $\sqrt{\eta}$ eine quadratische Gleichung:

$$\lambda = \frac{\pi}{2} \frac{R^4}{M} \left\{ \sqrt{2 \pi \eta \varrho T} + \frac{4}{R} \eta T \right\}$$

erhalten, welche aufgelöst wird durch die Wurzel:

---

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 125. p. 177. 1865.
2) O. E. Meyer, l. c. p. 402.

$$\sqrt{\eta_{\prime}}\, T = \sqrt{\frac{M}{\pi R^3}\frac{\lambda}{2} + \frac{\pi}{32}\varrho R^2} - \frac{R}{8}\sqrt{2\pi\varrho}\,.$$

Nach dieser Formel habe ich drei Beobachtungsreihen [1]) neu berechnet. Die Ergebnisse enthält die folgende Zusammenstellung, in welcher alle Maasse auf Gramm, Centimeter und Secunden reducirt sind.

1. Apparat mit Messingscheiben.

M = 55545; $R = 9{,}988$; $T = 14{,}19$.

Temp.	Druck	λ	$\sqrt{\eta}$	η	früh. Berechn.
22,4	75,75	0,001 676	0,0145	0,000 217	0,000 332
22,3	50,06	1 311	135	182	307
22,6	25,11	0 813	115	135	236
22,25	0,80	0 559	160	255	—

2. Zweite Reihe mit demselben Apparat.

Temp.	Druck	λ	$\sqrt{\eta}$	η	früh. Berechn.
22,3	74,72	0,001 619	0,0142	0,000 201	0,000 313
20,9	49,49	1 368	141	198	336
21,0	23,97	0 741	107	115	204
21,8	7,12	0 579	121	147	—
20,7	0,46	0 537	162	263	—

3. Apparat mit Glasscheiben.

M = 6584; $R = 7{,}566$; $T = 8{,}895$.

Temp.	Druck	λ	$\sqrt{\eta}$	η	früh. Berechn.
17,6	74,91	0,00 342	0,0136	0,000 185	0,000 288
19,6	49,97	323	148	218	385
20,1	25,05	208	127	162	318
21,6	1,18	073	110	122	817

Die neu berechneten Zahlen stimmen sehr viel besser als die früher gefundenen, unter einander überein, so dass meine Beobachtungen jetzt recht befriedigend die Thatsache bestätigen, dass der Reibungscoefficient der Luft, wie es Maxwell's Theorie verlangt, von ihrem Drucke und ihrer Dichtigkeit unabhängig ist; damals aber durfte ich nur behaupten, dass nach meinen Beobachtungen das Maxwell'sche Gesetz mindestens annäherungsweise zutreffe.

Die Abweichungen der Zahlen sind freilich auch jetzt noch nicht ganz verschwunden; doch liegt ohne Zweifel der Grund hauptsächlich in dem störenden Einfluss der den

1) Die erste vom Februar 1863 wurde auf p. 578, die zweite vom April 1863 auf p. 580, die dritte vom December 1863 auf p. 582 der erwähnten Abhandlung in Pogg. Ann. **125.** 1865 mitgetheilt.

Apparat umschliessenden Glasglocke. Die Bewegung breitet sich in dem reibenden Medium um so weiter aus, je grösser die Reibung, je kleiner die Dichtigkeit desselben, und je grösser die Schwingungszeit des Apparats ist. Daher muss die Störung durch die feste Wand der Glocke am stärksten bei den mit den grösseren Messingscheiben in möglichst verdünnter Luft angestellten Versuchen sich fühlbar machen. Abgesehen von diesen zwei Beobachtungen, stimmen alle Ergebnisse ziemlich gut mit den aus Transpirationsversuchen hergeleiteten und den nach Maxwell's Methode bestimmten Werthen überein.

Die von Herrn W. König zu meinen früher benutzten Formeln hinzugefügte Correction befindet sich also nicht nur mit der Theorie im Einklange, sondern hat sich auch bei Anwendung auf meine Beobachtungen in allen Fällen auf's beste bewährt.

Breslau, October 1887.

VII. *Ueber einige Anwendungen enger Glasröhren; von Dr. F. Melde in Marburg.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 12—14.)

1. Der Umstand, dass eine Quecksilbersäule in einer Glasröhre, wenn deren lichter Durchmesser von etwa 2 mm an heruntergeht, und diese Säule oder dieser Quecksilberfaden ein Gasquantum in der am einen Ende verschlossenen Röhre absperrt, nicht herunterfällt, selbst wenn man die Röhre in die beiden Verticallagen bringt, lässt sich nach verschiedenen Richtungen hin recht vortheilhaft verwerthen. Für die folgenden Versuche benutzte ich Glasröhren von etwa 1 m Länge und einem inneren Durchmesser von 2 mm und weniger. Die Wandstärke der Röhren war etwa auch 2 mm. Würde es überhaupt möglich sein, Röhren in solcher Länge mit durchweg gleichem inneren Kaliber herzustellen, so wäre dies auch für die folgenden Versuche eine recht angenehme Sache. So es nicht möglich ist, müssen die Röh-

ren zu den folgenden Versuchen calibrirt werden. Aber man wird trotz dieser Kalibrirung doch nicht irgend ein beliebiges enges Rohr verwenden, sondern von vornherein schon solche Röhren aussuchen, die durchweg einen möglichst gleichen Durchmesser ihrer lichten Weite besitzen. Solche Röhren bezog ich von Franz Müller (Geissler's Nachf.) in Bonn. Die Prüfung auf völlige Gleichheit des inneren Kalibers ergab sofort, dass diese nicht erreicht war, aber doch insoweit bestand, dass, wenn eine genaue Kalibrirungstabelle aufgestellt war, man durch Interpolation die ensprechenden Gasvolumina, die bei den Versuchen gemessen, und zwar genau gemessen werden mussten, leicht berechnen konnte.

2. Von eigenthümlicher Beschaffenheit muss zunächst der Verschluss einer solchen Röhre am einen Ende gemacht werden. Will man nämlich die Gasvolumina vom verschlossenen Ende der Röhre an genau messen, und zwar längs eines Millimetermaassstabes, wie dies im Folgenden angenommen wird, so kommt es wesentlich darauf an, dass der Nullpunkt der Theilung auch dem genauen Anfang des inneren Röhrenendes entspricht, und dass dieses Rohrende nicht etwa, wie es beim Zublasen der Röhre nicht anders werden kann, verjüngt zuläuft, sondern scharf und eben abgegrenzt ist. Der Verschluss der Röhre kann daher nicht durch Zublasen geschehen, vielmehr stellte ich ihn so her, dass ein kleiner Eisencylinder, der eben gerade die Röhre innen ausfüllte, eingeschoben wurde, um nachher mittelst Siegellack oder Kitt die Röhre vollständig verschliessen zu können. Die ganze Röhre gewinnt dann das Aussehen der Fig. 12. Bei a zeigt sich der eingeschobene kleine Cylinder, seine ebene scharfe Endfläche entspricht dem Nullpunkt der Theilung; sodann folgt das durch die Quecksilbersäule pr abgeschlossene und schraffirt gezeichnete Luftquantum ap. Wird die Röhre auf eine Millimeterscala gelegt — ich verwendete hierzu eine solche vom Gauss'schen Magnetometer, nachdem ich mich versichert hatte, dass die Scala auch durchweg richtig war — und durch ein Paar Gummiringe festgehalten, resp. durch Siegellack fest aufgekittet, so kann man hernach die Röhre beliebig handhaben, und insbesondere die-

selbe in umgekehrter Lage von der in Fig. 12 verwenden, wobei das offene Ende der Röhre senkrecht nach unten zu liegen kommt. Hierbei wird das abgeschlossene Luftvolum grösser, und wird der Quecksilberfaden, wenn er etwa zu lang war, in einigen Tropfen ausfliessen, bis eben derselbe so lang geworden ist, dass sein Gewicht und der Druck der inneren Luft dem Druck der äusseren Luft das Gleichgewicht hält. Die beiden Verticallagen der Röhren werden im Folgenden eine Rolle spielen und möge die mit dem geschlossenen Ende der Röhre nach unten die „I.“ Lage, die mit dem offenen Ende nach unten die „II.“ Lage heissen.

Den vollkommenen Verschluss der Röhre einem Gas gegenüber zu bewerkstelligen, gelingt manchmal nicht sofort, weil der Siegellack oder Kitt ganz winzige Löchelchen noch bestehen lässt, durch welche das abgeschlossene Gas entweichen kann. Man verhindert dies alsbald, wenn man das bereits sorgfältig zugeklebte Röhrenende in eine Alkoholsiegellacklösung taucht, die sich überall da vortheilhaft verwenden lässt, wo minimale kleine Oeffnungen noch vorhanden sind und beseitigt werden müssen.

Das Einfüllen des Quecksilbers in die Röhren geschieht mit Hülfe eines in eine lange Spitze ausgezogenen Glastrichters. Da der Quecksilberfaden oder einzelne Stücke desselben sich nicht weiter von selbst fortbewegen, d. h. da die Luft, die durch das Quecksilber abgefangen ist, nicht ohne weiteres in die Höhe steigt, so muss dies durch einen dünnen Eisen- oder Stahldraht bewerkstelligt werden. Man führt diesen bis unter den betreffenden Quecksilberfaden und kann dann soviel Luft, wie man will, herauslassen, oder mit anderen Worten: man kann den Faden des Quecksilbers an irgend eine Stelle der Röhre und somit auch bis unten an das zugemachte Ende der Röhre bringen, was bei der Kalibrirung der Röhren nöthig ist. Wenn man aber mit einem Eisen- oder Stahldraht, wie er ist, in der Röhre hin und her fährt, so kratzt das Ende desselben in den inneren Röhrenmantel ein, und jede Röhre wird zum Opfer fallen, indem sie bald zu springen beginnt. Ich habe diesen misslichen Umstand dadurch beseitigt, dass ich an das Ende des Drah-

tes, das eingeführt wurde, ein ganz kleines Siegellacktröpfchen anschmolz. In gleicher Weise darf das untere Ende des Glastrichters nicht scharf sein, sondern muss vorher umschmolzen werden. Die Einfüllung von je kleinen **gleichen** Quecksilbermengen zum Zwecke der Röhrenkalibrirung wird bewerkstelligt, indem man ein kurzes, unten zugeschmolzenes und oben **eben** abgeschliffenes Glasröhrchen an einem passenden Griff befestigt, je unter einer grösseren Quecksilbermasse füllt und zur Beseitigung des überflüssigen Quecksilbers mit einem Glasplättchen über das abgeschliffene Ende des Glasröhrchens hinstreicht. So wurden in eine Röhre, deren innerer Durchmesser nahezu gleich 2 mm war, die Einfüllungen besorgt und mittelst eines Kathetometers die Länge gemessen. Es ergab sich:

Tabelle A.

Stand des Kathetometers	Länge der einzelnen Quecksilberfäden	Länge der ganzen Quecksilberfäden
23,45 mm		
50,93 „	27,48 mm	27,48 mm
78,55 „	27,62 „	55,10 „
105,65 „	27,10 „	82,20 „
131,90 „	26,25 „	108,45 „
159,40 „	27,50 „	135,95 „
186,15 „	26,75 „	162,70 „
212,85 „	26,70 „	189,40 „
239,90 „	27,05 „	216,45 „
267,40 „	27,50 „	243,95 „
294,55 „	27,15 „	271,10 „
321,55 „	27,00 „	298,10 „
347,60 „	26,05 „	324,15 „
374,20 „	26,60 „	350,75 „
400,65 „	26,45 „	377,20 „
426,75 „	26,10 „	403,30 „
453,15 „	26,40 „	429,70 „
479,75 „	26,60 „	456,30 „

Wir nehmen nun an, dass die Röhre auf die erste Strecke von 27,48 mm Länge hin keinen wesentlichen Fehler besitze, d. h. es würde, wenn wir halb so viel Quecksilber eingegossen hätten, dies eine Länge von 13,74 mm, wenn wir dreiviertel so viel eingegossen hätten, dies eine Länge von 20,6 mm eingenommen haben. Wäre demgemäss die Röhre durchweg von demselben inneren Kaliber, wie das Stück 27,48; so würde anstatt der soeben in Tabelle A in der dritten Columne mitgetheilten Zahlen die Zahlen der ersten Columne der folgenden Tabelle B zum Vorschein gekommen

sein, welche von der wirklich beobachteten Reihe — in der dritten Columne der Tabelle A — um die unter „Diff." daneben stehenden Werthe abweichen.

Tabelle B.

Quecksilberlänge bei durchweg gleichem Kaliber								
	27,48	54,96	82,44	109,92	137,40	164,88	192,36	219,84
„Diff."	0,00	+0,14	−0,24	−1,47	−1,45	−2,18	−2,96	−3,39
247,32	274,80	302,28	329,76	357,24	384,72	412,20	439,68	467,16
−3,37	−3,70	−4,18	−5,61	−6,49	−7,52	−8,90	−9,98	−10,86.

Um nun eine für unsere weiteren Beobachtungen praktisch zu verwendende Tabelle zu bekommen, wurde zunächst noch für die mittleren Quecksilberlängen, welche in der dritten Columne der Tabelle A stehen, die Correcturen berechnet, und dann für ganze Zahlen die jedesmalige Correctur daneben gesetzt. Zur Erläuterung des Verfahrens beachte man Folgendes. Die Correctur für die beobachteten Quecksilberlängen 271,10 und 298,10 nach Tabelle A und B betragen beziehungsweise + 3,70 und + 4,18. Die mittlere Länge der Quecksilbersäule würde sein 284,55, und würde für diese Länge die Correctur (3,70 + 6,14)/2 gleich + 3,94 sein. Diese drei Correcturen werden aber sehr nahe auch für die den Zahlen 271,10, 284,55 und 298,10 am nächsten liegenden ganzen Zahlen gelten, d. h. es entsprechen den wirklich beobachteten Volumtheilen 271, 285 und 298 die Correctionen + 3,70, 3,94 und 4,18. Nach dieser Auffassung erhält man dann die Tabelle C als die im Folgenden praktisch verwendete Tabelle.

Tabelle C.

Abgelesene Längen in Millim.	Correct.	Abgelesene Längen in Millim.	Correct.	Abgelesene Längen in Millim.	Correct.
27	0,00	176	+2,57	324	+5,61
41	−0,07	189	2,96	338	6,05
55	−0,14	202	3,18	351	6,49
68	+0,05	216	3,39	364	7,00
82	0,24	230	3,38	377	7,52
95	0,86	244	3,37	390	8,21
108	1,47	258	3,54	403	8,90
122	1,46	271	3,70	416	9,44
136	1,45	285	3,94	430	9,98
150	1,82	298	4,18	443	10,42
163	2,18	311	4,90	456	10,86

Hiernach ist es leicht, eine abgelesene Strecke zu corrigiren. Gesetzt nämlich, wir hätten abgelesen eine Strecke gleich 205,5. Dieser Länge am nächsten kommt nach unserer Tabelle die Länge 202 mit einer Correctur von + 3,18, wonach die verbesserte Länge 205,5+3,19 gleich 208,68 ist. Hätte man ferner z. B. gefunden eine Länge gleich 396,2, so liegt diese Länge ziemlich in der Mitte zwischen 390 und 403, wofür die genauere Correctur sich aus der Tabelle leicht als (8,21+8,90)/2 gleich 8,56 ergibt. Die corrigirte Länge wäre demgemäss 396,2 + 8,56 = 404,76. Somit wird die Art der Berechnung der verbesserten Längen, welche Berechnung augenscheinlich mittelst der Tabelle C auch noch, wenn man will, genauer ausgeführt werden kann, klargestellt sein, und gehen wir jetzt zu den praktischen Anwendungen unserer Capillarröhren über.

4. Die erste Anwendung führt zu einer überaus angenehmen Bestätigung des Mariotte'schen Gesetzes. In unserer Fig. 12 ist eine Capillarröhre in der „I. Lage" gezeichnet. Das abgeschlossene Luftvolum liegt zwischen a und p; die Quecksilbersäule zwischen p und r. Demnach steht das abgeschlossene Luftvolum $ap = v$ unter dem Drucke $(B+h)$, wenn B der betreffende Barometerstand und h die Länge der Quecksilbersäule, beides in Millimetern gemessen, bedeutet. Es leuchtet sofort ein, dass unsere Kalibrirung der Röhre nur mit Bezug auf das Volumen v nöthig war, während für die Bestimmung von h das innere Kaliber gleichgiltig ist, und worin auch der Grund liegt, dass man die Kalibrirung der Röhren blos soweit auszuführen braucht, als die Grenze p des grössten Gasvolumens es erfordert. Bringt man die Röhre in die „II. Lage", so wird p zu p', r zu r' und v und v'. Das h würde, wenn das Rohr im Innern überall genau gleich weit wäre, unveränderlich sein, so aber, wenn dies nicht angenommen werden darf, wird es zu einem h' werden. Zur Bestätigung des Mariotte'schen Gesetzes muss durch den Versuch sich ergeben, dass:

$$\frac{v'}{v} = \frac{B+h}{B-h'} \qquad \text{oder } v.(B+h) = v'.(B-h'),$$

oder auch, dass der Quotient $(v'/v)/(B+h/B-h') = Q = 1$ wird. Bei den folgenden drei Beispielen wurde bei derselben Menge der abgeschlossenen Luft eine dreifach verschiedene Quecksilbersäule angewandt. Ferner sei bemerkt, dass in jedem Beispiel die Sache so zu denken ist, dass der Röhre erst die Lage I, dann die Lage II, dann wieder die Lage I und dann wieder die Lage II gegeben wurde; jeder Versuch wurde also zweimal wiederholt.

Erstes Beispiel. $B = 741{,}9$ mm.

$p = (v)$	r	$p' = (v')$	r'
99,7	444,5	272,0	617,0
99,9	444,5	272,0	617,0
99,80	444,5	272,0	617,0

$h = 344{,}70$ $\quad h' = 345{,}00$

$v = 100{,}90$ $\quad v' = 275{,}70$

$(B+h) = 1086{,}6$ $\quad (B-h') = 396{,}9$

$\frac{v'}{v} = 2{,}732$ $\quad \frac{B+h}{B-h'} = 2{,}738$ $\quad Q = 0{,}998.$

Zweites Beispiel. $B = 741{,}9$ m.

$p = (v)$	r	$p' = (v')$	r'
91,0	537,1	366,1	814,7
91,0	537,0	366,0	814,7
91,0	537,05	366,05	814,7

$h = 446{,}05$ $\quad h' = 448{,}65$

$v = 91{,}67$ $\quad v' = 373{,}12$

$(B+h) = 1187{,}95$ $\quad B - h' = 293{,}25$

$\frac{v'}{v} = 4{,}070$ $\quad \frac{B+h}{B-h'} = 4{,}051$ $\quad Q = 1{,}005.$

Drittes Beispiel. $B = 741{,}9$.

$p = (v)$	r	$p' = (v')$	r'
103,5	404,7	245,0	545,0
103,8	404,7	245,0	545,0
103,65	404,7	245,0	545,0

$h = 301{,}05$ $\quad h' = 300{,}0$

$v = 104{,}93$ $\quad v' = 248{,}37$

$(B+h) = 1042{,}95$ $\quad B - h' = 441{,}90$

$\frac{v'}{v} = 2{,}367$ $\quad \frac{B+h}{B-h'} = 2{,}360$ $\quad Q = 1{,}003.$

Bei diesen Rechnungen bedeuten p und r, sowie p' und r' die den Enden der Quecksilbersäule entsprechenden und

direct an dem Maassstabe abgelesenen Millimeterwerthe. Die Zahlen p und p' stellen somit auch die Luftvolumina (v) und (v') in den beiden Lagen „I" und „II" dar, welche dann erst noch unter Benutzung der oben mitgetheilten Tabelle C corrigirt werden mussten. Daher ist für p und p' auch ein (v) und (v') gesetzt worden, während die corrigirten Luftvolumina v und v' weiter unten bei jedem Rechnungssatze zu finden sind. Die Quecksilbersäulen h und h' werden einfach durch Subtraction der Zahlen p von den Zahlen r erhalten.

5. Sofort erkennen wir aus dem Vorausgehenden, dass unsere Capillarröhren zweitens dazu benutzt werden können, um den Barometerstand zu finden. Denn die Reduction auf B ergibt ja:

$$B = \frac{vh + v'h'}{v' - v}.$$

Sehen wir demnach einmal zu, was unsere obigen drei Beispiele für B liefern:

$v.h$	$v'.h'$	$v.h + v'.h'$	$v' - v$	B
34780,2	95 116,5	129 896,7	174,80	742,6
40889,4	167 400,3	208 289,7	281,45	740,1
31589,2	74 511,0	106 100,2	143,44	741,7.

Nach zwei Tagen beobachtete ich wieder, und zwar nur einmal. Es fand sich:

$p = (v)$	r	$p' = (v')$	r'
103,5	404,5	245,5	545,7

$$h = 301{,}0 \qquad h' = 300{,}2$$
$$v = 104{,}75 \qquad v' = 248{,}87$$
$$v.h = 31529{,}8,\quad v'.74710{,}8,\quad v.h + v'.h' = 106\,240{,}6,$$
$$v' - v = 144{,}12.\quad \text{Mithin } B = 737{,}2.$$

Der an einem Barometer abgelesene Barometerstand war 736,8. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die von mir hier mitgetheilte Methode, den herrschenden Luftdruck zu messen, brauchbar ist, und möchte ich eine solche Einrichtung, die bei dieser Methode zuerst in Anwendung gekommen ist, mit dem Namen:

„Capillarbarometer"

bezeichnen.

6. Eine dritte bemerkenswerthe Anwendung gestatten die Capillarröhren überall da, wo es sich um Ausströmen von Gasen aus feineren Oeffnungen oder überhaupt um das Durchgehen von Gasen durch poröse Körper handelt. Die Einrichtungen sind hier so einfacher Natur und dennoch so scharf, dass complicirte Einrichtungen, wie sie sich im Gebrauche befinden, zurückstehen müssen, namentlich auch deshalb, weil bei dieser dritten Anwendung jede beliebige Capillarröhre ohne jede Calibrirung verwendet werden kann. Wir betrachten den Fall, dass ein Gas aus einer feinen Oeffnung in dünner Abschlussplatte unter dem Drucke einer Quecksilbersäule ausströmen soll, also den Fall, wie er bei der Anwendung des bekannten Bunsen'schen Apparats für das Ausströmen von Gasen in Betracht kommt, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem Bunsen'schen Apparate der Druck, unter dem das Gas ausströmt, variabel ist, während bei meiner Methode der Druck wenigstens annähernd constant bleibt, sodass auch hierin unzweifelhaft ein Vorzug gelegen ist, da man mit grosser Leichtigkeit den verschiedensten Druck wirken lassen kann. Zu dem Ende wird mitten in ein kleines rundes Platinplättchen mit einer Nadel ein feines Löchelchen gestochen und dieses mittelst eines platten Hammers auf platter ebener Unterlage noch durch vorsichtiges Aushämmern so fein gemacht, dass man eben mit der Lupe noch sein Dasein erkennt.[1]) Dieses Plättchen wird mittelst Siegellack auf das eine Ende der Capillarröhre aufgeklebt. Sodann wird in der oben bezeichneten Weise eine Quecksilbermenge eingegossen, und der Apparat ist für Luft zunächst fertig bis auf die Anbringung der Marken. Um dies zu bewerkstelligen, hält man die Röhre erst senkrecht, mit dem Plättchen nach oben, damit die Luft von oben einströmen kann, bis der Quecksilberfaden etwa auf 3 cm vom offenen Ende entfernt ist, worauf die Röhre in die umgekehrte Verticallage gebracht wird. Im ersten Anfang bei dieser letzteren Stellung der Röhre nimmt dann der Queck-

1) Vgl. Bunsen, Gasometrische Methoden.

silberfaden vielleicht die in Fig. 13 angedeutete Lage ein. Demzufolge bringt man etwa 3 cm unter dem untersten Ende des Quecksilberfadens die Marke m in Gestalt eines ganz schmalen Papierstreifchens und ebenso etwa 3 cm vom unteren Ende der Röhre entfernt die Marke m' in einem gleichen Papierstreifchen an. Hiernach leuchtet die weitere Handhabung des Apparats ohne weiteres ein. Ist nämlich die durch die Fig. 13 deutlich gemachte Stellung der Röhre und der Quecksilbersäule erreicht, so strömt die Luft unten aus dem feinen Löchelchen aus. Mittelst eines Metronoms notirt man die Zeit, welche das untere Ende des Quecksilberfadens gebraucht, um von m bis m' zu kommen, und der Versuch ist für Luft fertig.

Um ein anderes Gas in die Röhre zu bringen, streift man über das Ende mit dem Plättchen l einen dünnen Gummischlauch, der mit der Gasquelle in Verbindung steht, hält dann die Röhre senkrecht mit dem Plättchen nach oben und lässt das Gas durch das Löchelchen l einströmen, wobei der Quecksilberfaden sich nach dem offenen Ende der Röhre herabbewegt. Hiernach nimmt man den Gummischlauch ab, hält die Röhre in umgekehrt verticaler Lage und lässt das Gas aus der feinen Oeffnung ausströmen, ohne dass eine Notirung der Zeiten geschieht. Denn man muss die bisherige Operation erst zwei-, dreimal wiederholen, um sicher zu sein, dass man auch möglichst das in Betracht kommende Gas, ohne Beimengung von Luft dem Versuche unterwirft. In der Regel wird man wohl bei einem Vorlesungsversuche neben Luft Leuchtgas nehmen, und sollen deshalb drei Versuche für diese beiden Gase in ihren Resultaten sogleich mitgetheilt werden. Als Zeitmesser wurde eine Uhr benutzt, welche $^1/_5$ Secunden zeigte, so, dass das Zifferblatt in 300 Theile getheilt war. Der Zeiger konnte arretirt und durch einen neuen Druck auf den Arretirungsknopf immer wieder auf 0 zurückgebracht werden. Die im Folgenden mitgetheilten Zahlen t und t' für Luft und Leuchtgas bedeuten demgemäss die auf die Distanz der beiden Marken m und m', Fig. 13, kommenden Durchgangszeiten. Da das spec. Gewicht nach der Formel $s = t'^2/t^2$ zu berechnen ist,

so leuchtet ein, dass dies sehr einfach durch Logarithmen geschieht, die neben jedem Beispiel ebenfalls mitgetheilt sind. Die Röhre, welche ich gerade zu diesen Versuchen verwendete, hatte die Form von Fig. 14 erhalten, welche Form Vortheile vor der der Fig. 13 darbietet. Es kann nämlich vorkommen, dass vom Quecksilberfaden sich ein Stückchen oder Tröpfchen ablöst, welches herunterfällt und das feine Löchelchen l entweder theilweise oder ganz verstopft. Dies Herunterfallen hat natürlich bei der Form, Fig. 14, nichts zu bedeuten, da das Quecksilbertröpfchen unten an der Biegung der Röhre liegen bleibt und beim Umkehren der letzteren leicht wieder mit dem Quecksilberfaden vereinigt werden kann. Der Abstand der Marken m und m' betrug 380 mm. Bei jedem Versuche wurde für jedes Gas dreimal die Bestimmung der Durchgangszeiten vorgenommen.

1) Länge der Quecksilbersäule: 100,3 mm.

Luft	Leuchtgas	
175	117	$\log t' = 2{,}06930$
175	117	$\log t = 2{,}24304$
175	118	$0{,}82626-1$
$t = 175{,}0$	$t' = 117{,}3$	$\log s = 0{,}65252-1$
		$s = 0{,}449$

2) Länge der Quecksilbersäule: 120,0 mm.

Luft	Leuchtgas	
162	108	$\log t' = 2{,}03342$
163	108	$\log t = 2{,}21132$
162	108	$0{,}82210-1$
$t = 162{,}3$	$t' = 108{,}0$	$\log s = 0{,}64420-1$
		$s = 0{,}441$

3) Länge der Quecksilbersäule: 139,8 mm.

Luft	Leuchtgas	
153	101	$\log t' = 2{,}00432$
153	101	$\log t = 2{,}18469$
153	101	$0{,}81963-1$
$t = 153{,}0$	$t' = 101{,}0$	$\log s = 0{,}63926$
		$s = 0{,}436$

Das Mittel des spec. Gewichts aus diesen drei Versuchen würde 0,442 sein, sodass die drei Einzelwerthe um $+0{,}007$, $-0{,}001$ und $-0{,}006$ abweichen, ein Resultat, das befriedigend ist, wenn man bedenkt, dass die Gase genommen wurden, wie sie waren, namentlich ohne vom Wasserdampf befreit zu sein.

Ich unterlasse es für jetzt, auf weitere Punkte, die bei der Anwendung der engen Röhren noch in Betracht gezogen werden müssen, einzugehen, da einer meiner Schüler mit einer umfangreicheren Untersuchung beschäftigt ist, deren Resultate s. Z. veröffentlicht werden sollen.

Marburg, 30. Sept. 1887.

VIII. *Ueber Klangfiguren, insbesondere über die Schwingungen quadratischer Platten;* *von Shohé Tanaka.*

(Hierzu Taf. V.)

1. Bei seinen bekannten Untersuchungen über die Klangfiguren beschränkte sich Chladni[1]) auf eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen möglichen Figuren für kreisförmige, elliptische und polygonale Platten, ohne jedoch den inneren Zusammenhang jener Figuren miteinander und mit den ihnen entsprechenden Tonhöhen festzustellen. Auch Euler, Bernouilli und namentlich Poisson und Sophie Germain haben sich mit dieser Aufgabe beschäftigt. Ihre Versuche, die vollständige Lösung derselben auf theoretischem Wege herbeizuführen, sind daran gescheitert, dass ihre aus der Theorie der Elasticität hergeleiteten Resultate nicht mit denen der Erfahrung übereinstimmten. Die beiden letzteren waren nahe daran, die vollständige Lösung zu finden, — sie fanden nämlich die richtige Differentialgleichung für das Innere der Platte — aber erst Prof. G. Kirchhoff[2]) gelang es, die wahren Bedingungen aufzustellen, welchen die Molecüle am Rande der Platte genügen müssen. Mit Berücksichtigung dieser Bedingungen hat er die Lösung für kreisförmige Platten angegeben, welche in frappanter Weise durch genaue Messungen bestätigt wurde.

---

1) Chladni, Entdeckungen über die Theorie des Klanges, Leipzig 1787.

2) G. Kirchhoff, Crelle's Journ. 40. p. 51. 1850.

Als nächster einfacher Fall würden sich die quadratischen Platten darbieten, aber gerade hier stösst man noch auf unübersteigbare mathematische Schwierigkeiten.

Ein empirisches Mittel zur Lösung dieses Problems wurde von Wheatstone[1]) vorgeschlagen. Derselbe glaubte, allerdings ohne theoretische Gründe, Chladni'sche Figuren aus einfachen Schwingungsarten, die durch das Vorhandensein der im allgemeinen schräg zu den Plattenrändern verlaufenden parallelen geraden Knotenlinien charakterisirt sind, zusammensetzen zu können. Andererseits behauptete Strehlke[2]) nach genauer Messung, die Knotenlinien seien nie geradlinig, sondern hyperbelartig; indessen entschieden die Experimente von Hrn. R. König[3]) in Paris zu Gunsten der Wheatstone'schen Ansicht.

Im Folgenden will ich zeigen, wie es mir gelungen zu sein scheint, die Ausführung Wheatstone's so weit umzugestalten, dass sie als eine annähernde Lösung des genannten Problems betrachtet werden dürfte.

2. Prof. G. Kirchhoff[4]) hat zuletzt die richtige Bewegungsgleichung für einzelne Molecüle einer ebenen elastischen Scheibe und die Ausdrücke für die Bedingungen am Rande derselben aufgestellt. Diese lauten:

$$(1)\qquad \varrho\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}+\frac{2}{3}\frac{1+2\theta}{1+\theta}\varepsilon^2\varkappa\left(\frac{\partial^4 w}{\partial x^4}+2\frac{\partial^4 w}{\partial x^2\partial y^2}+\frac{\partial^4 w}{\partial y^4}\right)=0$$

für das Innere, und:

$$(2)\left\{\begin{aligned}&\frac{1+2\theta}{1+\theta}\left\{\left(\frac{\partial^3 w}{\partial x^3}+\frac{\partial^3 w}{\partial x\,\partial y^2}\right)\cos\varphi+\left(\frac{\partial^3 w}{\partial x^2\partial y}+\frac{\partial^3 w}{\partial y^3}\right)\sin\varphi\right\}\\&-\frac{\partial}{\partial s}\left\{\frac{\partial^2 w}{\partial x\,\partial y}(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)+\left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right)\cos\varphi\sin\varphi\right\}=0,\\&\qquad\frac{\theta}{1+\theta}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right)+\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\cos^2\varphi\\&\qquad+2\frac{\partial^2 w}{\partial x\,\partial y}\cos\varphi\sin\varphi+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\sin^2\varphi=0\end{aligned}\right.$$

1) Wheatstone, Phil. Trans. of Roy. Soc. of London. 1833. Part. II. p. 593.

2) Strehlke, Pogg. Ann. **4.** p. 205. 1825.

3) R. König, Pogg. Ann. **122.** p. 238. 1864.

4) G. Kirchhoff, l. c. p. 670.

für den Rand, wobei:

w = die Verrückung des Molecüls (x,y) aus seiner Ruhelage,

ϱ = die Dichtigkeit der Scheibe,

ε = die Dicke derselben bezeichnet,

$\left.\begin{matrix}\varkappa\\ \theta\end{matrix}\right\}$ = Constanten sind, von denen der Elasticitätscoëfficient q in der Weise abhängt, dass:

$$q = 2\varkappa\frac{1+3\theta}{1+2\theta},$$

ds = das Element des Umfanges der Scheibe,

φ = der Winkel ist, welchen die nach dem Inneren gerichtete Normale des Elementes ds mit der positiven Richtung der x-Axe bildet.

Durch die Annahmen:

$$\frac{2}{3}\,\frac{1+2\theta}{1+\theta}\,\varepsilon^2\frac{\varkappa}{\varrho} = \alpha^2 \quad \text{und}$$

$$w = u \sin(4\lambda^2 \alpha t), \tag{3}$$

wo u eine Function von x und y ist, und λ eine Constante bedeutet, gibt die Gl. (1) den Fall einfacher Schwingungen mit der Periode:

$$T = \frac{\pi}{2\lambda^2\alpha}, \tag{4}$$

wenn u der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 u}{\partial x^2\partial y^2} + \frac{\partial^4 u}{\partial y^4} = 16\lambda^4 u \tag{5}$$

Genüge leistet.

Man hat bisher keine Lösung der Differentialgleichung (1) mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen (2) für eine quadratische Platte gewonnen. Die mathematische Schwierigkeit zur vollständigen Lösung dieses Problems ist noch unübersteigbar. Die Grenzbedingungen reduciren sich in diesem Falle auf:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(2 - \frac{\theta}{1+2\theta}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right\} = 0, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\theta}{1+\theta}\,\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \tag{6}$$

für den der y-Axe parallelen, und ähnliche Ausdrücke für den der x-Axe parallelen Rand.

3. Meine Versuche mit Metallplatten, welche eine gewissenhafte Wiederholung nach Chladni'schen Vorschriften waren, zeigten, dass es unter den Klangfiguren solche gibt,

die aus einem gitterförmigen Systeme von zu den Rändern parallel liegenden Geraden bestehen, wie in Fig. 1, 3, 9, 15 ersichtlich ist. Chladni bezeichnet solche Figuren mit $m|n$, wobei m und n resp. die Anzahl von Knotenlinien in beiden senkrechten Richtungen bedeuten. Die Platte wird somit in ganz abgeschlossene Rechtecke getheilt, und da der Ton der Platte für eine bestimmte gitterförmige Schwingung ein bestimmter ist, so kann man annehmen, dass die einzelnen Rechtecke derselben Schwingungsweise unterworfen sind. Mithin genügt die Betrachtung irgend eines solchen Rechteckes. Hierdurch wird man die Grenzbedingungen (6), an welchen die bisherigen Untersuchungen scheiterten, umgehen und statt deren einfachere Bedingungen erhalten, nämlich, dass u auf dem Rande der rechteckigen Theile überall verschwinden muss.

Man nehme zwei zu einander senkrecht stehende Grenzen des Rechteckes zu Coordinatenaxen und bezeichne deren Länge resp. mit a und b, dann werden durch die Annahme:

$$u = A \sin\frac{\pi x}{a} \sin\frac{\pi y}{b}, \tag{7}$$

wo A eine Constante bedeutet, alle Bedingungen erfüllt.

Zunächst sieht man, dass für die Werthe:

$$x = 0, \quad x = a, \quad y = 0, \quad y = b,$$

u verschwindet, und somit die Grenzbedingungen überall erfüllt sind.

Ferner ist:

$$\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = \frac{\pi^4}{a^4} u, \quad 2\frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial y^2} = \frac{2\pi^4}{a^2 b^2} u, \quad \frac{\partial^4 u}{\partial y^4} = \frac{\pi^4}{b^4} u.$$

Dieses in die Differentialgleichung (5) eingesetzt, gibt:

$$\pi^4 \left(\frac{1}{a^4} + \frac{2}{a^2 b^2} + \frac{1}{b^4}\right) u = 16 \lambda^4 u.$$

Also ist die durch (7) definirte Grösse u eine Lösung von (5), falls:

$$\lambda^2 = \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$$

oder mit anderen Worten, dieselbe stellt eine mögliche Schwingungsbewegung der Platte dar mit der Periode:

(8) $$T = \frac{2}{\pi\alpha} \frac{a^2 b^2}{a^2 + b^2}.$$

4. Wenn man die von Chladni beschriebenen gitterförmigen Figuren betrachtet, beispielsweise Fig. 1, 9, 15, so findet man, wie er selbst bemerkt hat, folgende Merkmale:

1) Die durch die beiden Systeme von Parallellinien eingeschlossenen Flächen sind ähnliche Rechtecke.

2) Die Stücke auf dem Rande sind ungefähr die Hälfte, und

3) Die Stücke an den Ecken sind ungefähr ein Viertel von den übrigen Rechtecken.

Nimmt man an, dass diese drei Umstände wirklich genau bei einer quadratischen Platte erfüllt seien, bezeichnet die Länge des Plattenrandes mit l und nimmt zwei Ränder als Coordinatenaxen, so kann man für diejenige Schwingungsweise, welche m Knotenlinien parallel der x-Axe, und n Knotenlinien parallel der y-Axe aufweist, den Ausdruck (7) folgendermassen schreiben:

(9) $$u = A \cos\frac{m\pi x}{l} \cos\frac{n\pi y}{l}.$$

Zunächst überzeugt man sich, dass u für die Werthe:

$$x = (\varkappa + \tfrac{1}{2})\frac{l}{m}, \quad y = (\varkappa + \tfrac{1}{2})\frac{l}{n}, \quad (\varkappa = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots)$$

verschwindet, also dass sämmtliche Knotenlinien durch $u = 0$ gegeben sind.

Ferner hat man, wie vorher:

$$\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 u}{\partial y^4} = 16\lambda^2 u = \frac{\pi^4}{l^4}(m^4 + 2m^2 n^2 + n^4).$$

Also genügt u der Differentialgleichung (5) mit der Periode:

$$T = \frac{2l^2}{\pi\alpha}\left(\frac{1}{m^2 + n^2}\right)$$

oder, wenn N die Schwingungszahl pro Secunde bedeutet, so ist:

(10) $$N = \frac{1}{T} = \frac{\pi\alpha}{2l^2}(m^2 + n^2).$$

Aus dieser Formel zieht man unmittelbar mit Berücksichtigung, dass α eine Constante bedeutet, die der Dicke der Platte direct proportional ist, folgende Schlüsse:

1) Unter gleichen Umständen ist die Schwingungszahl der Dicke der Platte direct,

2) dem Quadrate der Seitenlänge umgekehrt proportional.

3) In einer und derselben Platte ist die Schwingungszahl der Summe der Quadrate der Anzahl von Knotenlinien in beiden den Rändern parallelen Richtungen direct proportional.

Die ersten beiden Gesetze wurden schon von Chladni experimentell gefunden.

Ferner findet man, dass die Differentialgleichungen (6) für die Grenze nicht erfüllt sind. Dieser Umstand ist die einzige Schwierigkeit des ganzen Problems, welche der vollständigen Lösung Trotz bot und noch lange bieten wird. Dass mein Ausdruck die Grenzbedingungen nicht erfüllt, findet seine Erklärung darin, dass im wirklichen Falle kein oder ein sehr schwaches Biegungsmoment in der Richtung der Normale nahe dem Rande vorhanden ist, während im hypothetischen Falle die Grenztheile ebenso gebogen werden, und zwar nach trigonometrischem Gesetze, wie im Innern der Platte. Man erkennt die Nothwendigkeit dieser Abweichung durch Vergleichung mit den bekannten Schwingungen eines dünnen Stabes, welche als ein specieller Fall derer unserer Platte betrachtet werden können, wenn nämlich entweder m oder n gleich Null ist.

Es sind dadurch manche störende Elemente sowohl in der Gestaltung der Figuren auf der Platte, als auch in der Schwingungsdauer derselben, besonders bei einfachsten Figuren, eingeführt. Ihre gänzliche Beseitigung erfolgt erst dann, wenn das vollständige Integral der Hauptdifferentialgleichung gefunden ist, das auch den Grenzbedingungen genügt. Daher ist meine Lösung, die bei complicirten Figuren befriedigende Resultate liefert, als eine erste Annäherung zur Lösung dieser schwierigen Aufgabe anzusehen.

5. Jetzt gehen wir über zur Betrachtung der complicirteren, aus Curven bestehenden Klangfiguren, und beweisen die Möglichkeit, diese aus unseren einfachen Schwingungsarten herzuleiten.

Wir nehmen:

$$u = A \cos \frac{m \pi x}{l} \cos \frac{n \pi y}{l}$$

als den die wirkliche Bewegung ziemlich genau darstellenden Ausdruck an und wollen jetzt zusehen, wie sich andere Figuren daraus herleiten lassen, ähnlich wie es beim Wheatstone'schen Versuche geschehen ist.

Zunächst bemerkt man wegen der Symmetrie, dass, wenn eine Schwingungsform mit m und n Knotenlinien, welche resp. senkrecht auf der x- und y-Axe stehen, eine bestimmte Tonhöhe besitzt, auch eine andere um einen rechten Winkel gedrehte Schwingungsweise — d. h. mit n und m Knotenlinien resp. senkrecht auf der x- und y-Axe — existiren kann, welche dieselbe Tonhöhe besitzen muss. Also können die beiden Schwingungen — der Kürze wegen „Schwesterschwingungen" genannt — auch gleichzeitig auf ein und derselben Platte stattfinden, wie es im allgemeinen bei allen Schwingungen als möglich nachgewiesen ist. Die thatsächlich stattfindende Bewegung der Platte, die durch Coexistenz der beiden Componenten entsteht, wird nicht so einfach durch parallele gerade Knotenlinien charakterisirt, sondern im allgemeinen verschiedene Curven hervortreten lassen, je nach dem Verhältnisse zwischen den Amplituden der Componentschwingungen. Für eine bestimmte Zeit wird daher die Verrückung aus der Normalebene für irgend einen Punkt die algebraische Summe der Verrückungen der Componenten am betreffenden Punkte sein. Es lässt sich dieses Zusammensetzungsverfahren sehr einfach durch die Formel:

$$u = A \cos \frac{m \pi x}{l} \cos \frac{n \pi y}{l} + B \cos \frac{n \pi x}{l} \cos \frac{m \pi y}{l} \tag{11}$$

darstellen, wobei A und B Constanten sind, welche die Amplituden bestimmen.

Man kann den Werth von u aus (11) in die Differentialgleichung (5) einsetzen, um sich zu überzeugen, dass er derselben genügt und ganz denselben Werth für die Schwingungszahl N liefert wie der in (10).

Für stationäre Figuren kommt der Unterschied der Schwingungsphasen der beiden Componenten nicht in Betracht, wie sich leicht folgendermassen beweisen lässt.

Der Werth:

$$w = A \cos\frac{m\pi x}{l}\cos\frac{n\pi y}{l}\sin\frac{2\pi}{T}t + B\cos\frac{n\pi x}{l}\cos\frac{m\pi y}{l}\sin\left(\frac{2\pi}{T}t+\alpha\right)$$

genügt auch der Hauptdifferentialgleichung (1). Die Knotenlinien sind durch:

$$w = 0$$

ausgedrückt, welche aber nur dann von der Zeit unabhängig sind, wenn der Phasenunterschied α gleich Null ist.

Der verallgemeinerte Ausdruck (11) liefert eine grosse Anzahl von Curven für verschiedene Werthe von m, n und B/A, die sämmtlich mögliche Figuren sind, und die Chladni'schen als specielle Fälle einschliessen.

6. Es ist im allgemeinen unmöglich, die Figuren aus dem trigonometrischen Ausdruck streng mathematisch zu construiren. Sobald aber die Werthe der Constanten gegeben sind, kann man sich folgender Methode bedienen, um sämmtliche Figuren zu erhalten.

Die gegebenen Grössen sind:

$$m, \quad n, \quad \frac{B}{A} = \alpha.$$

Die Gleichung der Knotenlinien (12) lautet:

$$\cos\frac{m\pi x}{l}\cos\frac{n\pi y}{l} + \alpha\cos\frac{n\pi x}{l}\cos\frac{m\pi y}{l} = 0,$$

welche man folgendermassen umformen kann:

$$(13) \qquad \frac{\cos\frac{m\pi x}{l}}{\cos\frac{n\pi x}{l}} = -\alpha\frac{\cos\frac{m\pi y}{l}}{\cos\frac{n\pi y}{l}}.$$

Nun berechne man die Werthe von:

$$(14) \qquad r = \frac{\cos p m\pi}{\cos p n\pi}$$

für aufsteigende Brüche p von 0 bis 1, und es seien:

$$p_1\ p_2\ p_3 \ldots\ldots \qquad r_1\ r_2\ r_3 \ldots\ldots$$

zusammengehörige Werthe von p und r.

Mit den Werthen p als Abscissen und den entsprechenden Werthen r als Ordinaten construiren wir am zweckmässigsten graphisch eine Curve, die ich „Hülfscurve“ nennen will, oder wir stellen eine Tabelle der Werthe p und r auf.

Es handelt sich jetzt darum, den Werth von y zu finden, der einem gegebenen Werthe von x entspricht.

Nehmen wir irgend einen Werth:

$$x = p_x l,$$

so haben wir schon aus der Tabelle den zugehörigen Werth von r_x, welcher dem Ausdruck $(\cos p_x m\pi) / (\cos p_x n\pi)$ entspricht. Der Gl. (13) gemäss berechnet man dann den Werth von:

$$\frac{\cos \frac{m\pi y}{l}}{\cos \frac{n\pi y}{l}}, \quad \text{oder} \quad -\frac{r_x}{\alpha}.$$

Setzt man $$y = p_x' l,$$

so braucht man, um p_x' zu finden, nur die Tabelle rückwärts zu benutzen; demgemäss bestimmt man aus derselben den Werth von p, welcher zu dem Werthe $r = -(r_x/\alpha)$ gehört. Dieser ist p_x'. Am bequemsten bedient man sich zu diesem Zwecke der Hülfscurve, indem man diejenige Abscisse sucht, welche der Ordinate $-(r_x/\alpha)$ entspricht. Im allgemeinen wird man mehrere Werthe von p' für einen Werth von p erhalten.

Durch dieses Verfahren lassen sich beliebig viele Punkte der Knotenlinien finden, aus denen man mit Leichtigkeit die letzteren construiren kann.

Sobald m und n gegeben sind, ist die Hülfscurve fest bestimmt, und die durch Variation der Constante $\alpha = B/A$ hervorgebrachte Umformung der Figur lässt sich daher mittelst derselben Hülfscurve verfolgen.

7. Zur Erläuterung der vorgetragenen Methode möge folgendes Beispiel dienen.

Es sei: $$m = 7, \quad n = 3.$$

Dann wird die Gl. (12) der Knotenlinien:

$$\cos \frac{7\pi x}{l} \cos \frac{3\pi y}{l} + \alpha \cos \frac{3\pi x}{l} \cos \frac{7\pi y}{l} = 0.$$

Aus dieser Formel sieht man unmittelbar, dass:

1) die beiden Mittellinien Knotenlinien sind;

2) die Figur gegen dieselben symmetrisch ist, und dass es deshalb genügt, ein Viertel der ganzen Figur zu construiren;

3) innerhalb dieses Viertels folgende Punkte auf den Knotenlinien liegen müssen:

$$x = \frac{l}{14};\ \frac{l}{14};\ \frac{l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{l}{6}.$$

$$y = \frac{l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{l}{14};\ \frac{3l}{14};\ \frac{5l}{14};\ \frac{l}{6}.$$

wo die übereinander stehenden Werthe zusammengehören. Dies sind die einzigen festen Punkte, aus denen Wheatstone die Figuren construirte.

Tabelle für $r = \frac{\cos 7p\pi}{\cos 3p\pi}$.

p	r	p	r	p	r
0	+1,000	$^{8}/_{42}$	+4,868	$^{15}/_{42}$	0,000
$^{1}/_{42}$	+0,888	$^{9}/_{42}$	0,000	$^{16}/_{42}$	+0,355
$^{2}/_{42}$	+0,555	$^{10}/_{42}$	−0,802	$^{17}/_{42}$	+1,108
$^{3}/_{42}$	0,000	$^{11}/_{42}$	−1,108	$^{18}/_{42}$	+1,569
$^{4}/_{42}$	−0,802	$^{12}/_{42}$	−1,110	$^{19}/_{42}$	+1,982
$^{5}/_{42}$	−1,982	$^{13}/_{42}$	−0,886	$^{20}/_{42}$	+2,247
$^{6}/_{42}$	−4,494	$^{14}/_{42}$	−0,500	$^{21}/_{42}$	0/0
$^{7}/_{42}$	∞				

Construirt man nach dieser Tabelle die Hülfscurve, so erhält man Fig. A.

Für verschiedene Werthe des Amplitudenverhältnisses B/A treten verschiedene Klangfiguren zu Tage. Wir wollen jetzt B/A von $-\infty$ bis $+\infty$ variiren lassen und die Figur in einzelnen Stadien betrachten, um die dadurch vor sich gehende stetige Umformung derselben zu verfolgen. Wir werden sehen, dass diese Umformung cyklisch ist:

(I) $$\frac{B}{A} = -\infty.$$

Da $A = 0$ ist, so haben wir in diesem Falle nur die zweite Componente mit 3 Geraden senkrecht zur x-Axe und 7 senkrecht zur y-Axe. Fig. B entspricht diesem Falle.

(II) $$\frac{B}{A} = -2.$$

Hier berechnet man nach der allgemeinen Methode $-r/\alpha = r/2$ für die verschiedenen Werthe von p und bestimmt in der Hülfscurve die Abscissen p', welche den Ordinaten $r/2$ entsprechen.

Tabelle für p und p'. Fig. 7|3, $B/A = -2$.

$p = \frac{x}{l}$ (in 42tel)	$\frac{x}{-\alpha}$	$p' = \frac{y}{l}$ (in 42tel)		
0	+0,50	2,08;	8,66;	15,86.
2	+0,28	3,88;	9,84;	13,54.
4	−0,40	4,54;	9,40;	14,20.
6	−2,25	5,16;	— ;	— .
8	+2,43	8,20;	— ;	20,82.
10	−0,40	4,54;	9,40;	14,20.
12	−0,56	4,04;	9,60;	13,91.
14	−0,25	3,35;	9,14;	14,50.
16	+0,28	2,46;	8,80;	15,68.
18	+0,79	1,30;	8,60;	16,39.
20	+1,12	— ;	8,46;	18,00.

Aus dieser Tabelle erhält man ein Viertel der Figur, und durch symmetrisches Ergänzen entsteht Fig. C.

(III) $$\frac{B}{A} = -1.$$

Verfährt man analog, wie in (II), so erhält man folgende

Tabelle für p und p'. Fig. 7|3. $B/A = -1$.

$p = \frac{x}{l}$ (in 42tel)	$\frac{r}{-\alpha}$	$p' = \frac{y}{l}$ (in 42tel)		
0	+1,00	0,00;	8,52;	16,74.
2	+0,56	2,00:	8,64;	16,00.
4	−0,80	4,00;	10,00;	13,33.
6	−4,49	6,00;	— ;	— .
8	+4,87	8,00;	— ;	— .
10	−0,80	4,00;	10,00;	13,33.
12	−1,11	11,00;	12,00;	— .
14	−0,50	2,83;	9,57;	14,00.
16	+0,56	2,00;	8,70;	16,00.
18	+1,57	8,18;	— ;	18,00.
20	+2,25	8,11;	— ;	20,00.

Diese Werthe liefern Fig. D.

(IV) $$\frac{B}{A} = -\frac{1}{2}.$$

Aus der trigonometrischen Formel sieht man, dass die diesem Falle entsprechende Figur unmittelbar aus (II) durch Drehung der ganzen Figur C um 90° hervorgeht.

(V) $$\frac{B}{A} = 0.$$

Da $B = 0$ ist, so haben wir in diesem Falle nur die erste Componente.

Fig. B, um 90° gedreht, entspricht diesem Falle.

(VI) $$\frac{B}{A} = \frac{1}{2}.$$

Die diesem Amplitudenverhältniss entsprechende Figur geht aus der in (VIII) zu behandelnden Fig. F durch Drehung derselben um 90° hervor.

(VII) $$\frac{B}{A} = 1.$$

Tabelle für p und p'. Fig. 7|3. $B/A = 1$.

$p = \frac{x}{l}$ (in 42tel)	$\frac{r}{-\alpha}$	$p' = \frac{y}{l}$ (in 42tel)		
0	−1,00	4,15;	10,40;	12,62.
2	−0,56	3,71;	9,60;	15,91.
4	+0,80	1,12;	8,58;	16,40.
6	+4,49	— ;	8,02;	— .
8	−4,87	— ;	6,10;	— .
10	+0,80	1,12;	8,58;	16,40.
12	+1,11	— ;	8,47;	17,00.
14	+0,50	2,09;	8,68;	16,04.
16	−0,56	3,71;	9,60;	15,91.
18	−1,57	4,67;	— ;	— .
20	−2,25	5,03;	— ;	— .

Diese Werthe liefern Fig. E.

(VIII) $$\frac{B}{A} = 2.$$

Tabelle für p und p'. Fig. 7|3. $B/A = 2$.

$p = \frac{x}{l}$ (in 42tel)	$\frac{r}{-\alpha}$	$p' = \frac{y}{l}$ (in 42tel)		
0	−0,50	3,63;	9,51;	14,00.
2	−0,28	3,39;	9,25;	14,41.
4	−0,40	2,27;	8,76;	15,70.
6	+2,25	8,22;	— ;	20,00.
8	−2,43	5,12;	— ;	— .
10	+0,40	2,27;	8,76;	15,70.
12	+0,56	2,00;	8,64;	16,00.
14	+0,25	2,57;	8,63;	15,67.
16	−0,28	3,39;	9,25;	14,41.
18	−0,79	3,95;	9,94;	13,38.
20	−1,12	4,27;	11,00;	12,00.

Diese Werthe liefern Fig. F.

(IX) $$\frac{B}{A} = +\infty.$$

Da $A = 0$ ist, so ist die Figur dieselbe, wie in (I) Fig. B. Die einzige Verschiedenheit besteht in einem Phasenunterschiede von 180°.

8. Aehnliche cyklische Veränderungen können bei allen Figuren vorgenommen werden, bei denen m und n verschieden sind; auch experimentell lassen sich dieselben in einigen Fällen mit überzeugender Klarheit durchführen, wie Fig. 9—12[1]) zeigen, welche dem oben angegebenen Beispiele entsprechen. Ebenso stellen Fig. 1—8 die allmählichen Umgestaltungen dar, welche aus der gitterförmigen Schwingungsform 3|2 durch Hinzutreten ihrer Schwesterschwingung entstehen. Sie entsprechen verschiedenen Stadien der stetig stattfindenden Umformung, die dadurch vor sich geht, dass man die Dämpfungs- und Streichungspunkte allmählich weiterrückt. In Fig. 1 hat man ungefähr die regelmässige Gitterform mit zwei horizontalen und drei verticalen Knotenlinien. Sie entspricht der theoretischen Fig. G. Wenn der Dämpfungspunkt ein wenig nach links geschoben wird, so geht nach und nach eine Verzerrung der ganzen Figur vor sich, bis die stark hervortretende stufenartige Linie in Fig. 1 in eine Diagonale in Fig. 2 übergeht. Diese regelmässige Figur mit der Diagonale entspricht dem theoretischen Falle von gleichen Amplituden der Componenten, wie in Fig. I. Von diesem Momente an verliert die erste Componente mehr und mehr ihre Bedeutung, und die Hauptzüge der zweiten treten immer klarer hervor, bis die Klangfigur, nachdem sie die Zwischengestalt der anderen diagonalen Form Fig. 5 durchgemacht hat, zur ursprünglichen Gitterform Fig. 1 zurückkehrt. Alle diese Vorgänge kann man mit den Phasenänderungen bei den Lissajou'schen Curven vergleichen.

Dieselbe Erscheinung beobachtete ich bei fast allen anderen Klangfiguren; beispielsweise sind in Fig. 13—19 einige

1) Die theoretischen Figuren sind in den Tafeln durch Buchstaben, die Abdrücke der Sandfiguren durch Ziffern bezeichnet. Dabei sind die Stellen des Festklemmens durch helle Punkte, die des Dämpfens durch *a* und die des Streichens durch *b* angedeutet.

der Zwischenformen wohlbekannter Klangfiguren angeführt, worin die Uebergänge von den streng gitterförmigen zu den Chladni'schen Figuren deutlich erkennbar sind. Es möge genügen, die Veränderungen der Figur nur an obigem einfachen Beispiel verfolgt zu haben.

Was nun die Tonhöhe anbelangt, so ist es sehr bemerkenswerth, dass dieselbe bei dem oben beschriebenen Kreisumlaufe einer Klangfigur stets constant bleibt, wie auch die Theorie erfordert. Ferner haben die Messungen der zu den Figuren gehörenden Tonhöhen mittelst des Monochords, resp. bei hohen Tönen mittelst des Kundt'schen Rohres ergeben, dass bei complicirteren Figuren die Schwingungszahlen der Summe der Quadrate der Anzahl der Knotenlinien proportional sind, wodurch das theoretische Resultat (Abschnitt 4) bestätigt wird.

Die oben angegebenen Resultate, welche ich der physikalischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Berlin 1886 mitgetheilt habe, bilden nur einen Theil der Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Schwingungen quadratischer Platten, welche ich an anderer Stelle ausführlich zu veröffentlichen gedenke.

Berlin, September 1887.

IX. *Ueber den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten; von G. Tammann.*

A. Wüllner und O. Grotrian[1]) haben nach einer sehr bedeutenden Verkleinerung des Dampfraumes in grossen Manometern auch für angeblich reine Substanzen längere Zeit nach der Compression eine sehr bedeutende Erhöhung der Tensionen gefunden. Die beiden genannten Forscher neigen zur Ansicht, dass es eine bestimmte Maximaltension der Dämpfe nicht gebe, dass die Tensionen einer reinen

1) A. Wüllner u. O. Grotrian, Wied. Ann. **11.** p. 545. 1880.

Substanz abhängig seien von der Menge der Flüssigkeit, die mit dem Dampfe in Berührung ist.

Sollte sich diese Vermuthung wirklich bestätigen, so wäre man, die Unzerstörbarkeit der Energie vorausgesetzt, gezwungen, bald eine Bildung, bald eine Rückbildung der von Wüllner und Grotrian untersuchten Stoffe in metamere Modificationen anzunehmen. Eine solche Ueberführung einer Substanz in eine andere Modification und die leichte Rückbildung dieser in jene ständen beispiellos da.

Die Aehnlichkeit der von Wüllner und Grotrian beobachteten Erscheinungen mit den an Lösungen unter denselben Bedingungen, nur in vergrössertem Maassstabe auftretenden Phänomenen legte den schon von Wüllner und Grotrian an der Reinheit ihrer Präparate gehegten Zweifel nahe.

Es war zu erwarten, dass genügend gereinigte Substanzen die erwähnten Erscheinungen nicht zeigen würden. Das von mir angestrebte Ziel, bei mehreren Stoffen den Unterschied der Tensionen nach einer Verkleinerung oder Vergrösserung des Dampfraumes zum Verschwinden zu bringen, habe ich nur theilweise, nur beim Wasser, erreichen können. Doch konnte gezeigt werden, dass bei weiterer Reinigung der untersuchten Substanzen sich die Unterschiede der Tensionen nach einer Compression oder Dilatation des Dampfes verringern.

Schliesslich zeigen die folgenden Versuche, dass die Mengen der die Erscheinung hervorrufenden Verunreinigungen ausserordentlich klein sind, so gering, dass sie nur durch die empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden könnten.

Comprimirt man den über einer Lösung sich befindenden Dampf, so wird durch die Condensation des Dampfes die Temperatur im Manometer erhöht. Ist diese Temperaturerhöhung verschwunden, so beobachtet man eine Dampftension, welche grösser ist, als die vor der Compression beobachtete Tension. Bei der Compression hat sich ein Theil des Dampfes in Häutchen oder Tröpfchen an den Wandungen des Manometers und auf der Oberfläche der Lösung

condensirt, hierdurch ist die Concentration der mit dem Dampfe vor der Compression im Gleichgewicht befindlichen Lösungsschichten verändert worden. Mag die Lösung zwei flüchtige oder einen nicht flüchtigen Stoff enthalten, immer werden die den Dampfraum umschliessenden Lösungsschichten mit der flüchtigeren Substanz angereichert werden; infolge dessen wird die nach einer Verkleinerung des Dampfraumes beobachtete Dampftension grösser ausfallen, als die vor jener Manipulation gemessene.

Ebenso wie eine Verkleinerung des Dampfraumes wirkt eine Temperaturerniedrigung verdünnend auf die den Dampfraum begrenzenden Schichten. Es werden demnach bei gleichen Temperaturen die bei sinkender Temperatur bestimmten Tensionen höher, als die bei steigender Temperatur ermittelten, ausfallen.

Vergrössert man über einer Lösung den Dampfraum, so werden, wenn nur die Oberfläche der Lösung und die den Manometerwänden adhärirenden Lösungsschichten sich an der Dampfbildung betheiligen, diese ärmer an dem flüchtigeren Bestandtheile der Lösung; infolge dessen wird man längere Zeit, nachdem sich die durch Dampfbildung bedingte Temperaturerniedrigung ausgeglichen hat, eine Tension beobachten, die kleiner ist, als die vor der Vergrösserung des Dampfraumes gemessene.

Beobachtet man nach einer Dampfraumverkleinerung von Zeit zu Zeit die im Manometer herrschenden Tensionen, so findet man, dass dieselben im Verlaufe der Zeit abnehmen. Beobachtet man die Tensionen nach einer Vergrösserung des Dampfraumes, so bemerkt man, dass dieselben zunehmen. Die Zunahme der Tensionen in dem früher[1]) für Salzlösungen benutzten Manometer dauert 15 Minuten. Die Abnahme kann unter Umständen mehrere Stunden lang anhalten. Die Gründe dieser Verschiedenheiten sind in dem verschieden schnellen Ausgleich der Concentrationsstörungen, die im ersten Falle durch Strömung, im zweiten Falle hauptsächlich durch Diffusion vor sich gehen, zu suchen.

1) G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. (7) **35.** Nr. 9. p. 13. 1887.

Die Manometer, deren Füllung und das Dampfbad.

Da alle Flüssigkeiten aus der Luft Wasserdampf aufnehmen, so mussten die zu untersuchenden Flüssigkeiten, nachdem sie von dem in ihnen gelösten Wasser durch wasserentziehende Substanzen befreit waren, direct in die Manometer destillirt werden.

Das zuvor sorgfältig gereinigte und gut getrocknete Manometer wurde mit warmem, vorher auf 250° erhitztem Quecksilber vollständig angefüllt. Alsdann wurde an einen Kolben ein Linnemann'scher Aufsatz mit einer langen Röhre, die in das Manometer eingeführt werden konnte, geschmolzen. Aus diesem Kolben wurde die zu untersuchende Flüssigkeit über einer wasserentziehenden Substanz durch jene Röhre in das mit Quecksilber gefüllte Manometer destillirt, sodass die Flüssigkeit in den geschlossenen Manometerschenkel gelangte. Erwärmte man nun diesen Manometerschenkel ein wenig über den Siedepunkt der in demselben enthaltenen Substanz, tauchte den anderen Manometerschenkel unter vorher erhitztes Quecksilber und liess die Flüssigkeit im geschlossenen Schenkel zwei Minuten lang heftig kochen, so füllte sich beim Erkalten das Manometer mit Quecksilber. Schliesslich wurde aus dem offenen Schenkel das Quecksilber beinahe vollständig abgehoben.

Die nach jener Manipulation im Manometer verbleibende Luftmenge war sehr gering. Gewöhnlich war in dem noch warmen Manometer eine Luftblase nicht wahrzunehmen, und häufig haftete die Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel, trotzdem die Manometer bis zum Siedepunkt der in ihnen enthaltenen Substanz erhitzt waren.

Um die Manometer während der Versuchsdauer auf constanter Temperatur zu erhalten, wurden diese in ein Bad, durch welches der Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit strömte, getaucht. In einer Glasflasche, die als Dampfkessel diente, befanden sich eine wasserentziehende Substanz und die in den Manometern eingeschlossene Flüssigkeit. Wurde die Flüssigkeit in der Flasche zum Sieden gebracht, so strömten die Dämpfe durch eine Röhre in den die Mano-

meter einschliessenden Raum zum Kühler, aus dem die condensirte Flüssigkeit in die Flasche zurückgelangte. Um Druckschwankungen im Bade zu vermeiden, waren sowohl am Kühlerrohre als auch am Rückflusstrichter Hahnröhren, die, während die Flüssigkeit in der Flasche kochte, geöffnet waren, angeschmolzen. So heftig auch die in der Glasflasche kochende Flüssigkeit stiess, nie wurde dadurch die Temperatur des die Manometer umgebenden Raumes beeinflusst. Um Wärmeverluste zu verringern, war die die Manometer enthaltende Glasröhre von einem weiten Glasrohre umgeben; der ringförmige Raum zwischen diesem und jener war oben und unten mit Watte ausgestopft.

Die oben beschriebenen Apparate kamen bei der Untersuchung des Wassers nicht zur Anwendung. Die Füllung der Manometer mit Wasser wurde wie früher[1]) ausgeführt. Zur Erhitzung der Wasser enthaltenden Manometer wurde in einer Weissblechflasche Wasser zum Sieden gebracht und die Dämpfe in ein Glasrohr, in welchem sich die Manometer befanden, geleitet. Aus dem Glasrohr traten die Dämpfe entweder durch ein Rohr ins Freie, oder in einen Kühler.

Die geschlossenen Schenkel der zu den Versuchen benutzten Manometer hatten folgende Längen und fassten folgende Volumina: Manometer I, nur zu den Versuchen mit Wasser benutzt, Länge 25 cm, Volumen 70 ccm; zwei Manometer II, Länge 15 cm, Volumen 6 ccm; zwei Manometer III, Länge 20 cm, Volumen 20 ccm.

Die Beobachtungen.

War die Temperatur im Bade beinahe unveränderlich geworden, stieg dieselbe nur sehr langsam, so standen in beiden Manometerschenkeln die Quecksilberkuppen fast in gleichem Niveau. Alsdann wurde eine Tensionsbestimmung ausgeführt. Ueber jeder Tabelle ist neben dem Buchstaben *A* die Differenz zwischen dem herrschenden Barometerstande und der gemessenen Tension angegeben.

Um bei der Vergrösserung oder Verkleinerung des

1) G. Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 526. 1885.

Dampfraumes nicht den in den Manometern herrschenden Druck besonders beobachten zu müssen, wurde in folgender Weise verfahren. Man verband die Manometer mit einer Flasche, in der mittelst einer Hahnluftpumpe der Druck vermehrt oder vemindert werden konnte. Verminderte man den Druck in der Flasche so lange, bis sich der Dampfraum verdoppelt hatte, und glich gleich darauf durch Oeffnen eines Hahnes den Druck in der Flasche mit dem der Atmosphäre aus, so wurde der Dampfraum um die Hälfte verkleinert. Da häufig beobachtet wurde, dass bei einer relativ reinen Substanz die Unterschiede in den Tensionen nach einer Compression und einer Dilatation des Dampfes sehr gering waren, und dass dieselben nach mehreren Compressionen und Dilatationen wuchsen, so wurde bei reineren Substanzen obige Manipulation zehnmal vorgenommen und dann von Minute zu Minute die im Manometer herrschende Tension bestimmt.

Sollten die Tensionen nach einer Dilatation des Dampfes bestimmt werden, so wurde der Druck in der Flasche so lange erhöht, bis der Dampfraum fast vollständig verschwunden war, dann stellte man in der Flasche den Druck der Atmosphäre wieder her und beobachtete wiederum von Minute zu Minute die im Manometer herrschende Tension.

In den Tabellen sind die Beobachtungen nach den unmittelbar aufeinander folgenden Compressionen und Dilatationen in derselben Horizontalreihe verzeichnet. Ferner sind über den Tabellen die Barometerstände (H) und die Quecksilberwerthe der in den Manometern enthaltenen Flüssigkeitssäulen mitgetheilt. An Stelle der beobachteten Dampftensionen sind die Differenzen der gemessenen Quecksilbersäulen und der Quecksilberwerthe der Flüssigkeitssäulen (Q) aufgeführt. Es sind demnach diese in den Tabellen eingetragenen Zahlen zu den Barometerständen (H) zu addiren, um die Dampftensionen zu erhalten.

I. Wasser.

Nr. 1. Destillirtes Wasser, wie es zum Gebrauch im chemischen Laboratorium durch Destillation des Brunnenwassers aus einem grossen Dampfkessel gewonnen wird, hin-

terliess beim Abdampfen eines halben Liters keinen Rückstand.

$H = 765,1.$

$A = 0,0$		$Q = 2,0$
Nach 10 Compressionen		Nach 1 Dilatation
1^m	2^m	1^m
1,0	0,7	0,1
1,2	0,8	0,1

Nr. 2. Das zum Versuch Nr. 1 benutzte Wasser wurde mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kali versetzt, und durch Destillation aus dieser Lösung das Präparat Nr. 2 gewonnen.

$H = 763,2.$

$A = 0,2$					$Q = 1,9$		
Nach 10 Compressionen					Nach 1 Dilatation		
$0,5^m$	1^m	2^m	3^m	4^m	1^m	2^m	3^m
5,1	1,1	0,7	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
5,0	1,1	0,6	0,5	0,3	0,3	0,4	0.3

Man bemerkt, dass die Unterschiede der Tensionen beobachtet nach einer Verkleinerung oder Vergrösserung des Dampfraumes nicht verschwunden sind. Eine Wirkung des übermangansauren Kalis auf das benutzte angesäuerte Wasser war nicht wahrzunehmen; in mehreren Stunden entfärbte sich das durch übermangansaures Kali schwach rosa gefärbte Wasser nicht. Dagegen wurde dasselbe Wasser, wenn man zu demselben frisch geschmolzenes Natron und eine Spur übermangansaures Kali brachte, erst violett, dann dunkler und schliesslich grün gefärbt.

Nr. 3. Das oben benutzte Wasser wurde 2 Tage lang mit Barythydrat und übermangansaurem Kali behandelt und aus dieser Lösung durch Destillation das Präparat Nr. 3 gewonnen.

$H = 758,2.$

$A = 0,5$				$Q = 2,0$	
Nach 10 Compressionen				Nach 1 Dilatation	
1^m	2^m	3^m	4^m	1^m	2^m
0,6	0,4	0,3		0,4	0,3
0,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5
0,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6

Trotzdem das Manometer eine Luftblase enthielt, unterscheiden sich die Tensionen, beobachtet nach einer Verklei-

nerung des Dampfraumes, nicht von den nach einer Vergrösserung desselben gemessenen. Die geringen Unterschiede der beobachteten Tensionen sind geringen, nicht zu vermeidenden Temperaturschwankungen zuzuschreiben.

Es zeigen jene Beobachtungen, dass sich in einer Minute nach der Compression oder Dilatation des Wasserdampfes die durch jene Manipulationen bedingten Temperaturänderungen des Manometers ausgeglichen haben.

Nr. 4. Ein anderes, wie bei Versuch Nr. 3 gereinigtes Präparat zeigte folgende Tensionen.

$H = 752{,}0.$

$A = 0{,}0.$ Nach 5 Compressionen			$Q = 0{,}5$ Nach 1 Dilatation	
1m	2m	3m	1m	2m
−0,1	−0,2	−0,2	−0,1	−0,2
+0,1	0,0	+0,1	+0,1	0,0

Darauf wurden in obiges Manometer durch eine frisch gezogene Röhre ungefähr 0,5 ccm Luft aus dem Munde in das Manometer geblasen.

Wie folgende Beobachtungen zeigen, sind die Tensionen nach der Compression oder der Dilatation des Dampfes von einander verschieden. Die geringe Menge der in 0,5 ccm Luft aus der Mundhöhle enthaltenen organischen Substanz genügte, die Erscheinung hervorzurufen.

$H = 752{,}3.$

$A = 9{,}7$ Nach 1 Compression			$Q = 0{,}5$ Nach 1 Dilatation	
1m	2m	3m	1m	2m
10,3	10,0	9,8	9,6	9,6

Nr. 5. Ein wie bei Versuch Nr. 3 gereinigtes Präparat zeigte folgende Tensionen:

$H = 764{,}3.$

$A = -0{,}4$ Nach 10 Compressionen			$Q = 0{,}8$ Nach 1 Dilatation	
1m	2m	3m	1m	2m
−0,3	−0,1	−0,3	−0,3	−0,4
0,4	0,1	0,2	0,2	0,1
0,7	0,6	0,4	0,4	0,3

Brachte man alsdann in obiges Manometer 0,25 g einer wässerigen Benzollösung[1]) (1 g Wasser enthielt 0,0005 g Benzol), so enthielt die Lösung im Manometer auf 1 g Wasser 0,0001 g Benzol.

$H = 764{,}3.$

$A = 0{,}6$			$Q = 1{,}0$	
Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation	
1^m	2^m	3^m	1^m	2^m
1,0	1,0	0,8	0,5	0,5
1,1	0,9	0,8	0,4	0,5

Es genügt die angegebene geringe Verunreinigung des Wassers durch Benzol, um die Verschiedenheiten der Tensionen hervorzurufen.

Fügte man in dasselbe Manometer noch 0,5 g der benutzten Benzollösung, so enthielt jetzt das Manometer auf 1 g Wasser 0,0002 g Benzol. Die folgenden Beobachtungen zeigen die Erscheinung bedeutend vergrössert.

$H = 755{,}5.$

$A = 0{,}6$			$Q = 1{,}4$		
Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation		
1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m
2,2	1,6	1,4	−0,1	0,1	
3,6	2,6	2,4	1,9	1,8	

Nr. 6. Das wie beim Versuch Nr. 3 gereinigte Wasser zeigte folgende Tensionen.

$H = 765{,}0.$

$A = 0{,}3$			$Q = 1{,}0$	
Nach 10 Compressionen			Nach 1 Dilatation	
1^m	2^m	3^m	1^m	2^m
0,4	0,1	0,0	0,0	−0,1
0,3	0,4	0,1	0,3	0,0
0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

In dieses Manometer wurden 0,25 g einer Lösung von Aether in Wasser gebracht (1 g Wasser enthielt 0,004 g Aether). Demnach enthielt die Lösung im Manometer auf 1 g Wasser 0,0005 g Aether.

1) Ob die Concentration der Benzollösung wirklich so gross war, wie oben angegeben, bleibt fraglich. Es ist wahrscheinlich, dass sich nicht alles dem Wasser zugesetzte Benzol gelöst hatte.

$H = 765,0$.

$A = 2,3$			$Q = 1,2$			
Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation			
1m	2m	3m	1m	2m	3m	4m
3,1	2,6	2,4	2,0	1,9		
3,6	3,1	2,8	2,7	2,6		
4,3	3,7	3,4	3,1	3,0	2,5	2,2

Die zu folgenden Versuchen benutzten Präparate stammten von Kahlbaum. Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes über die Reinigung der Präparate angegeben ist, so wurde bei der Reinigung in folgender Weise verfahren. Das käufliche Präparat wurde zuerst fractionirt destillirt; erste Fraction. Dann wurde die erste Fraction abermals über Chlorcalcium destillirt, und schliesslich wurde die zweite Fraction nochmals über einer späterhin genauer angegebenen wasserentziehenden Substanz direct, wie oben beschrieben, in die Manometer destillirt.

II. Aether.

Nr. 1. Die erste Fraction des käuflichen Aethers zeigte folgende Tensionen. Dieses Manometer tauchte in ein Bad, welches wie das zu den Versuchen mit Wasser dienende construirt war; infolge dessen stieg die Temperatur im Bade beständig.

$H = 755,1$.

$A = 4,5$			$Q = 0,8$	
Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation	
1m	2m	3m	1m	2m
20	16	13	6,4	6,4
18	15	13	10,2	10,0
24	21	18	14,0	14,0

Nr. 2. Die zweite Fraction wurde über Natrium direct in die Manometer destillirt. Im Dampfkessel befand sich die erste Fraction und Chlorcalcium.

$H = 752,7$. Manometer II.

a) $A = -3,6$			$Q = 0,4$		b) $A = -0,1$			$Q = 0,7$	
Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.		Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.	
1m	2m	3m	1m	2m	1m	2m	3m	1m	2m
0,5	−0,4	−1,9	−2,8	−2,6	5,1	3,6	2,0	0,0	0,2
1,0	−0,1	−1,6	−2,9	−3,1	5,8	4,4	2,2	0,2	0,3

Man bemerkt, dass trotz der Sorgfalt, mit der bei der Reinigung des Aethers verfahren wurde, die Tensionen nach den Compressionen sich von denen beobachtet nach den Dilatationen voneinander unterscheiden. Ausserdem sind die Tensionen desselben Präparates in den Manometern *a* und *b* nicht gleich.[1])

Nr. 3. Ein anderes wie bei Nr. 2 gereinigtes Präparat zeigte folgende Tensionen.

$H = 754{,}3$. Manometer III.

a) $\varDelta = -2{,}0$ $Q = 0{,}5$

Nach 10 Compressionen					Nach 1 Dilatation					
1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	4ᵐ	5ᵐ	1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	4ᵐ	5ᵐ	8ᵐ
0,7	0,2	−0,5	−0,7					−1,9	−1,6	−1,6
2,6	1,4		0,8	0,4	−0,7	−0,5	−0,5			
4,3	3,3	2,3		1,4	−0,9	−0,5	−0,5		−0,4	

b) $\varDelta = -1{,}7$ $Q = 0{,}0$

Nach 10 Compressionen				Nach 1 Dilatation				
1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	4ᵐ	1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	4ᵐ	5ᵐ
0,0	−0,4	−0,5	−0,7			−2,9	−2,1	−2,0
2,1	0,9	0,5	0,0	−0,8	−0,5	−0,4		
3,1	2,2	1,4	1,2		−1,3	−0,9	−0,8	−0,4

Alsdann wurden ins Manometer *a* 0,1 g einer Lösung von Wasser in Aether (1 g Aether und 0,001 g Wasser) gebracht, demnach enthielt die Lösung in *a* auf 1 g Aether 0,0001 g Wasser. Die Lösung in *b* erhielt auf 1 g Aether 0,001 g Wasser.

$H = 754{,}3$.

a) $\varDelta = 4{,}7$			$Q = 0{,}6$				b) $\varDelta = 15{,}8$			$Q = 1{,}3$				
Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.			Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.			
1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	5ᵐ	1ᵐ	2ᵐ	5ᵐ	1ᵐ	2ᵐ	3ᵐ	5ᵐ	1ᵐ	2ᵐ	4ᵐ	5ᵐ
9,5	9,3	8,7	8,0	3,5	4,4	4,6	21,0	20,3	19,8	19,1				
13,0	11,8	11,2	10,1	3,4	4,5	5,0	24,0	23,2	22,4	21,4	10,8	13,4		15,2
14,4	14,0	12,1					26,8	24,3	23,3		9,6	12,4	15,1	

III. Schwefelkohlenstoff.

Die zweite Fraction wurde über Chlorcalcium direct in die Manometer destillirt. Im Dampfkessel kochte die erste Fraction über Chlorcalcium.

---

1) Stets wurde die zu untersuchende Substanz zuerst in das Manometer *a*, dann in das Manometer *b* destillirt.

H = 761,0. Manometer II.

a) A = 0,4				Q = 0,8			b) A = 4,6				Q = 0,4		
Nach 10 Compr.				Nach 1 Dilat.			Nach 10 Compr.				Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	4m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	4m	1m	2m	3m
3,1	2,5	2,0		0,8		0,4	5,9	5,9	5,9	5,9	5,1	5,5	
2,0	1,7	1,4	1,2	0,1	0,0	0,0	5,7	5,7	5,6	5,5	3,3	3,6	4,0
3,9	3,1	2,6	2,6	0,0	0,0	0,0	6,2	6,2	6,3		3,6	3,7	3,6
4,7	3,8	3,1	2,5	−0,2	0,0	0,0	7,2	6,7	6,4	6,5	3,5	3,7	3,9

Zu 25 g Schwefelkohlenstoff wurden 0,005 g Wasser gebracht; diese Wassermenge löste sich nicht vollständig. In jedes Manometer kamen 0,33 g jener Lösung. Demnach enthält die Lösung in beiden Manometern auf 1 g Schwefelkohlenstoff höchstens 0,00014 g Wasser.

H = 761,0.

a) A = 9,0				Q = 0,8			b) A = 11,7				Q = 0,9		
Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.			Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m
11,5	10,8	10,8	10,6	8,2	8,4	8,6	13,7	13,7	13,6	13,6	9,8	11,4	11,4
12,8	12,1	11,4		7,2	8,4	8,5	14,7	14,4	14,1		10,0	11,1	11,1
12,2	11,5	11,2					14,5	14,2	14,9				

Nr. 2. Ein anderes wie Nr. 1 gereinigtes Präparat.

H = 760,4. Manometer III.

a) A = − 1,9				Q = 1,4				b) A = − 0,2				Q = 0,4		
Nach 10 Compr.				Nach 1 Dilat.				Nach 10 Compr.				Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	5m	1m	2m	5m
1,0	0,1	−0,5	−0,8	−1,7	−1,6		−1,5	6,6	3,8	3,5		0,7	1,0	1,4
5,2	4,1	3,3	2,4	−1,5	−1,3	−1,4		6,7	5,8	5,2	4,6	1,2	0,9	1,2
4,0	3,2	3,0						6,2	5,4	5,0				

In jedes der obigen Manometer brachte man 0,35 g einer Lösung von Aether in Schwefelkohlenstoff (11 g Schwefelkohlenstoff enthielten 0,01 g Aether). Demnach enthielt die Lösung in a) auf 1 g Schwefelkohlenstoff 0,0001 g Aether und die in b) auf 1 g Schwefelkohlenstoff 0,0003 g Aether.

H = 760,5.

a) A = − 0,3				Q = 1,6				b) A = 4,8				Q = 0,6			
Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.				Nach 1 Compr.				Nach 1 Dilat.			
1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	5m	1m	2m	3m	5m
1,7	1,0	0,9		−0,7	−0,3	0,1		4,8	3,4	3,4		2,5	3,5	3,8	
6,4	5,0	4,1						9,4	8,0	7,1					
8,0	7,0	5,4						10,6	9,5	8,6					
8,0	7,2	5,8	4,4	−0,6	0,4	0,6	0,7	11,2	10,2	9,4	7,9	3,4	3,9	3,7	4,1

IV. Benzol.

Die erste Fraction des Benzols liess man erstarren, schmolz dann den grössten Theil des Benzols und destillirte den starren Rest über Natrium direct in die Manometer. Im Dampfkessel kochte die erste Fraction über Chlorcalcium.

$H = 758,3$. Manometer III.

a) $A = 3,4$			$Q = 0,1$			b) $A = 1,5$			$Q = 0,5$.		
Nach 5 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 5 Compr.			Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m
5,8	5,3	4,6	2,2	3,0	3,3	4,5	3,8	3,3	1,5	1,5	1,7
8,0	6,3	6,1	3,0	3,6	4,0	5,9	5,1	4.6	0,9	1,6	2,0
7,4	7,0	6,8				5,8	5,3	5,2			

In obige Manometer wurde eine Lösung von Wasser und Alkohol in Benzol (1 g Benzol enthielt 0,0013g 95 procentigen Alkohol) gebracht. Ins Manometer *a* wurden 0,2 g, ins Manometer *b* 0,33 g der Lösung eingeführt. Demnach waren die Lösungen in beiden Manometern von gleicher Concentration (1 g Benzol enthielt 0,0001 g 95 procentigen Alkohol).

$H = 758,3$.

a) $A = 16,0$			$Q = 0,2$			b) $A = 15,3$			$Q = 0,7$		
Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m
19,0	18,8		11,8	15,8	16,8	20,9	20,0		12,6	14,9	16,1
19,7	19,9	19,9	11,0	16,8	16,8	23,8	22,0	21,3	13,8	16,0	17,5
21,1	21,3					24,3	23,3				

V. Alkohol.

Zu 95 procentigem, doppelt rectificirtem Spiritus wurde ein Drittel seines Gewichtes Chlorcalcium gefügt. Ein Drittel des Alkohols aus der Lösung destillirt; erste Fraction. Das Destillat wurde dann über Kalk direct in die Manometer destillirt. Im Dampfkessel kochte die erste Fraction über Kalk.

$K = 759,7$. Manometer II.

a) $A = -1,7$			$Q = 0,7$			b) $A = -2,0$			$Q = 0,7$		
Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m
−0,8	−0,9	−0,9	−1,2	−1,1	−1,1	−0,8	−0,8	−0,9	−1,3	−1,3	−1,3
−0,5	−0,5	−0,5	−0,9	−0,9		−0,6	−0,6	−0,5	−1,0	−0,9	
−0,4	−0,3	−0,3	−1,4	−0,8	−0,7	−0,4	−0,4	−0,4	−1,0	−0,9	−0,7

Alsdann wurden in jedes Manometer 0,05 g 95 procentigen Alkohols gebracht, also enthielt jedes Manometer auf 1 g Alkohol 0,005 g Wasser.

a) $\Delta = 1,6$			$Q = 0,8$			b) $\Delta = 1,5$			$Q = 0,8$	
Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 10 Compr.			Nach 1 Dilat.	
1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m
3,4	2,4	2,4	1,7	2,0	2,0	2,6	2,6	2,6	2,2	1,9
3,8	3,0		1,8	2,2		2,4	2,4		1,6	1,8
3,1	2,5					2,7	2,2			

VI. Methylalkohol.

Ein von Kahlbaum als acetonfrei bezogenes Präparat wurde über Kalk fractionirt; erste Fraction. Diese Fraction wurde abermals über Kalk direct in die Manometer destillirt. Im Dampfkessel kochte die erste Fraction über Kalk.

$H = 754,8$. Manometer II.

a) $\Delta = -8,9$			$Q = 0,3$		
Nach 5 Compressionen			Nach 1 Dilatation		
1m	2m	3m	1m	2m	3m
−7,4	−7,8	− 8,2	−12,8	−11,9	−11,3
−6,3	−7,4	− 8,8	−13,0	−12,0	−11,8
−7,3	−7,9	− 8,5			

b) $\Delta = -10,2$			$Q = 0,1$		
Nach 5 Compressionen			Nach 1 Dilatation		
1m	2m	3m	1m	2m	3m
−8,8	−9,3	− 9,8	−13,1	−12,3	−11,5
−8,7	−9,5	−10,1	−14,2	−12,7	−12,1
−8,1	−8,9	− 9,4			

Zu 1 g der zweiten Fraction wurden 0,3 g Wasser gefügt. Von dieser Lösung wurden ins Manometer *a* 0,3 g, ins Manometer *b* 0,16 g gebracht. Demnach enthielt die Lösung in *a* auf 1 g Methylalkohol 0,002 g Wasser und im Manometer *b* auf 1 g Methylalkohol 0,0003 g Wasser.

$H = 754,8$.

a) $\Delta = -0,8$			$Q = 0,8$			b) $\Delta = -6,4$			$Q = 0,9$		
Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.		
1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m	1m	2m	3m
4,4	2,6	2,5	−2,8	−1,5	−0,8	11,1	9,9	9,9	7,8	8,7	9,0
2,3	2,3	2,1	−3,6	−2,2	−0,8	11,1	10,0	10,7	7,2	9,0	9,4
4,0	3,2	2,6				13,2	12,3	11,7			

VII. Chloroform.

Ein käufliches Präparat (aus Alkohol mittelst Chlorkalk) wurde direct über Chlorcalcium in die Manometer destillirt. Im Dampfkessel kochte das nicht weiter gereinigte Präparat über Chlorcalcium.

Nr. 1. $H = 750,3$, Manometer II.

a) $A = -7,3$ $Q = 0,4$.

Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation			
1m	2m	3m	1m	2m	3m	5m
−3,3	−5,1	−6,2	−13,6	−11,8	−11,0	−9,8
−2,0	−3,2	−5,0	−13,6	−10,9	−10,0	
−3,0	−6,0	−5,2	−11,0	−9,6		

b) $A = -10,0$ $Q = 0,7$

Nach 1 Compression			Nach 1 Dilatation			
1m	2m	3m	1m	2m	3m	5m
−8,8	−9,5	−9,4	−12,3	−11,3	−10,8	−10,3
−7,8	−9,2	−9,2	−10,0	−10,0	−10,2	
−6,6	−7,6	−7,2	−10,2	−9,6		

Nr. 2. Chloralhydrat wurde mit Barytlösung zersetzt, das Chloroform abdestillirt, dann unter zehnmaliger Erneuerung des Wassers gewaschen, fractionirt destillirt und die zweite Fraction über Schwefelsäure direct in die Manometer destillirt. Die Füllung des Dampfkessels war wie bei Versuch Nr. 1.

$H = 763,2$. Manometer II.

a) $A = -18,5$ $Q = 0,6$

Nach 10 Compressionen			Nach 1 Dilatation		
1m	2m	3m	1m	2m	3m
−16,5	−16,8	−16,9	−20,1	−19,9	−20,1
−15,0	−15,5	−15,3			

b) $A = -20,1$ $Q = 0,1$

Nach 10 Compressionen			Nach 1 Dilatation		
1m	2m	3m	1m	2m	3m
−15,5	−16,3	−18,1	−20,8	−20,6	−20,4
−12,8	−14,3	−15,7			

VIII. Essigsäure.

Essigsäure, durch einmaliges Ausfrieren gereinigt, wurde über wasserfreiem Kupfersulfat direct in die Manometer destillirt. Die Manometer wurden in einem Glasrohr durch einen Strom Wasserdampf erhitzt.

$H = 756,5$ Temperatur $99,88^0$, Manometer II.

a) $A = 430,2$			$Q = 0,8$			b) $A = 429,0$			$Q = 0,1$		
Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.			Nach 1 Compr.			Nach 1 Dilat.		
1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m
431,6	431,4	431,7	429,3	429,7	429,7	428,6	428,3	428,3	428,5	428,5	428,4
432,4	432,3	432,2				429,8	42,96	429,6			

$H = 759,9$, Temperatur $100,00^0$ C.

1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m	1^m	2^m	3^m
433,4	433,3		431,7	431,8		431,7	431,5		430,3	430,3	
434,0	433,5					431,4	431,4				

Bei der Temperatur 100^0 C. liegen über die Dampftensionen der Essigsäure folgende Daten vor:

Landolt fand . . . . 408,5 mm,
Wüllner . . . . 473,0 „
Ramsay u. Young . . . . 417,1 „

Die obigen Versuche lehren, dass bei einem reinen Stoffe wie Wasser die Tensionen unabhängig von der Menge der mit dem Dampfe in Berührung befindlichen Flüssigkeit sind, ferner dass sehr geringe Verunreinigungen im Stande sind, eine scheinbare Abhängigkeit der Tensionen von den Dampfräumen hervorzurufen. Es erscheint demnach nur beim Wasser eine exacte Bestimmung der Dampftensionen möglich. Die verschiedenen Präparate der anderen Flüssigkeiten ergeben stets verschiedene Dampftensionen. Auch in derselben Weise gereinigte Präparate eines Stoffes zeigen bei gleicher Temperatur verschiedene Dampftensionen.

Bei in gleicher Weise gereinigten

4 Aetherpräparaten	war der grösste Unterschied d. Tensionen	3,5 mm,
4 Schwefelkohelnstoffpräp.	„ „ „ „ „ „	6,5 „
2 Benzolpräparaten	„ „ „ „ „ „	2,0 „
2 Alkoholpräparaten	„ „ „ „ „ „	0,3 „
2 Methylalkoholpräparat.	„ „ „ „ „ „	1,3 „
3 Chloroformpräparaten	„ „ „ „ „ „	2,7 „

Auf die grosse Empfindlichkeit, die die Tensionen der Flüssigkeiten gegenüber geringen Verunreinigungen zeigen, ist schon mehrfach aufmerksam gemacht worden. Nach Regnault genügt beim Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine Verunreinigung von 0,1 Proc., um einen merklichen Einfluss auf die Grösse der Dampftensionen auszuüben.

Obige Versuche zeigten, dass beim

Aether	ein Gehalt v.	0,01 %	Wasser	die Tension um	6 mm	vermehrt
Schwefelkohlenst.	„ „	„ 0,01 „	Wasser	„ „	„ 8 „	„
„	„ „	„ 0,01 „	Aether	„ „	„ 1 „	„
Benzol	„ „	„ 0,01 „	Alkohol	„ „	„ 12 „	„
Alkohol	„ „	„ 0,5 „	Wasser	„ „	„ 3 „	„
Methylalkohol	„ „	„ 0,2 „	Wasser	„ „	„ 10 „	„

Die von Regnault angegebene Grenze der Wirkung von Verunreinigungen auf die Grösse der Dampftensionen kann nur als obere Grenze der Empfindlichkeit gelten. Die Empfindlichkeit der Dampftensionen für Verunreinigungen ist sehr verschieden für verschiedene Gemenge, von dem Tensionsunterschiede der beiden Lösungscomponenten scheint sie nicht abzuhängen.

Wie gering die Verunreinigungen sind, die die Tension nach einer Compression von der nach einer Dilatation differiren lassen, ist für's erste nicht festzustellen. Ebensowenig lässt sich etwas über das weitere Reinigungsverfahren jener Flüssigkeiten sagen. Jedenfalls liessen weitere fractionirte Destillationen keine höhere Reinheit des Aethers erkennen.

Die Unterschiede der Tensionen einer Flüssigkeit, einmal gemessen nach einer Compression, das andere mal nach einer Dilatation ihres Dampfes lassen die mangelhafte Reinheit derselben erkennen. Aus der Grösse jener Unterschiede kann man, wenn die Verunreinigung nicht zu gross ist, ein Urtheil über die Menge des verunreinigenden Stoffes gewinnen.

Wenn auch das beschriebene Verfahren keine ausgedehntere praktische Anwendung finden dürfte, so scheint doch die vorgeschlagene Prüfungsweise für genaue Tensionsbestimmungen der Zukunft unerlässlich zu sein.

Dorpat, 15. September 1887.

X. *Zum Draper'schen Gesetze;*
von R. v. Kövesligethy.

Mit Bezugnahme auf die interessante Mittheilung des Hrn. H. F. Weber[1]) erlaube ich mir zu bemerken, dass der

1) H. F. Weber, Wied. Ann. **32.** p. 256. 1887.

von dem Draper'schen verschieden geschilderte Emissionsverlauf fester glühender Körper auch theoretisch gefordert wird. In meiner „Theorie der continuirlichen Spectra"[1] (auszugsweise Astr. Nachr. Nr. 2805) beweise ich die Beziehung:

$$\lambda_1 \lambda_2 = \mu^2,$$

wo $\lambda_1 \lambda_2$ die Wellenlängen der Spectralgrenzen, allgemeiner auch die Wellenlängen gleich intensiver Spectralregionen darstellen. μ ist die nur von der Temperatur abhängige Wellenlänge des Energiemaximums im continuirlichen Spectrum, die mit wachsender Temperatur bei allen Stoffen abnimmt.

Bei Temperaturerhöhung des Körpers beginnt also die Strahlung bei der Wellenlänge μ mit einer unendlich kleinen Intensität, deren Farbe wegen ihrer Kleinheit von der Wellenlänge unabhängig — also graulich sein wird. Nimmt die Temperatur zu, so wird μ kleiner, zugleich dehnt sich das Spectrum aus, aber unserer Beziehung nach so, dass λ_1, die brechbarere Begrenzung (kleinere Wellenlänge), schneller abnimmt als λ_2, die weniger brechbare Begrenzung wächst, was mit der Erfahrung stimmt.

Wenn die Gleichung sich der directen Messung nicht genau fügt, so kommt das daher, dass sie, für ein objectives, wahres Spectrum geltend, nicht auf subjective Beobachtungen (welche wegen der Empfindlichkeit des Apparates für verschiedene Farben wieder eine etwas andere Function der Wellenlänge sind) angewandt werden darf. Wir müssen vielmehr bedenken, dass die subjective Intensität aus der objectiven entsteht, wenn wir diese mit einem Factor multipliciren, der an der Grenze des sichtbaren Spectrums Null wird und bei etwa 560 mmm ein Maximum besitzt. Die Maximalenergie wird also bei allen Augenbeobachtungen gegen die Wellenlänge $E\frac{1}{2}D$ gedrängt.

Budapest, 26. October 1887.

---

1) R. v. Kövesligethy, Abh. d. ungar. Acad. d. Wiss. **12**. Nr. 11.

Berichtigung.

Bd. XXXI. (F. Braun) p. 855 Z. 8 v. u. lies kggew/qmm statt kggew/qcm.

Namenregister zum Jahrgang 1887.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Taf. 1.

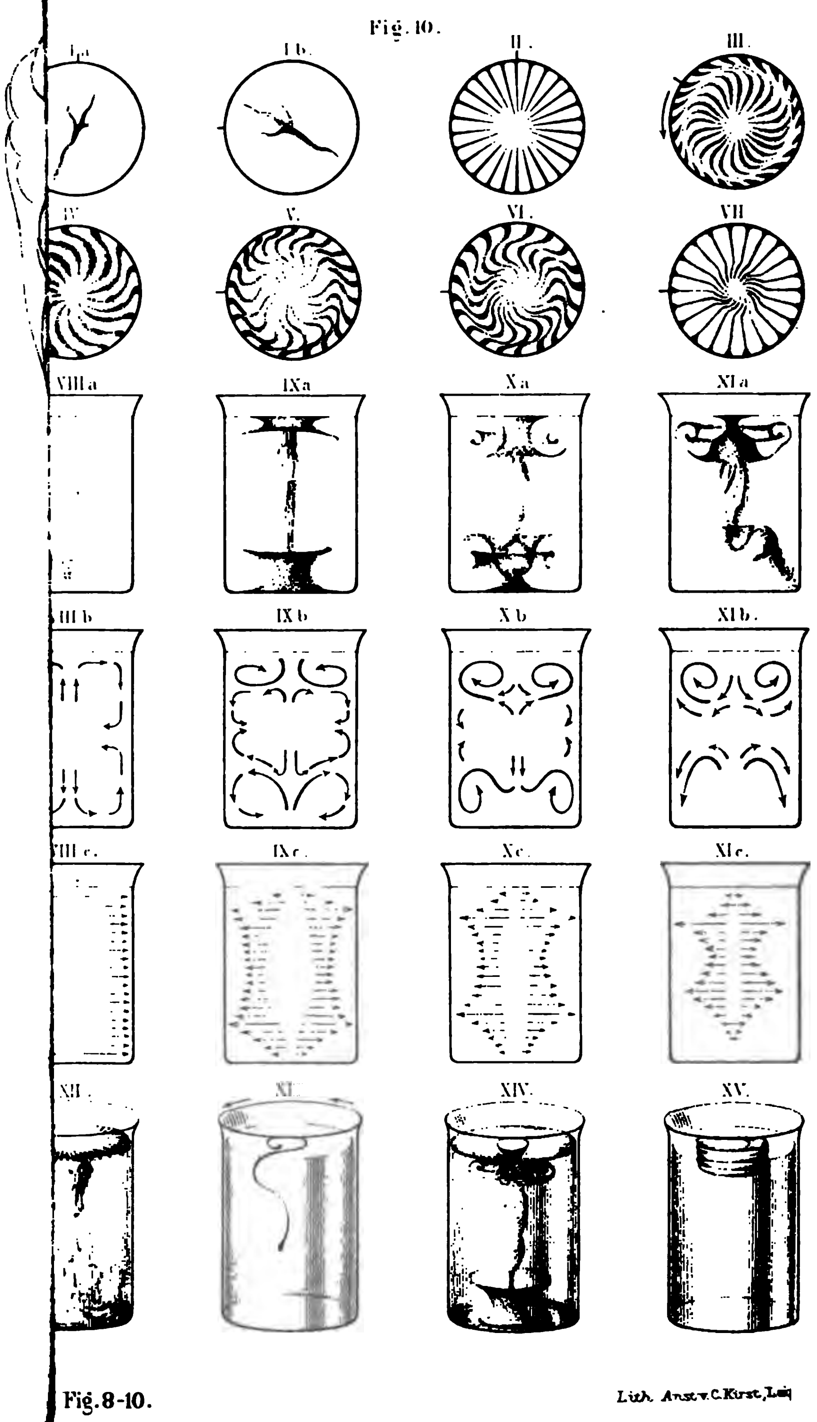
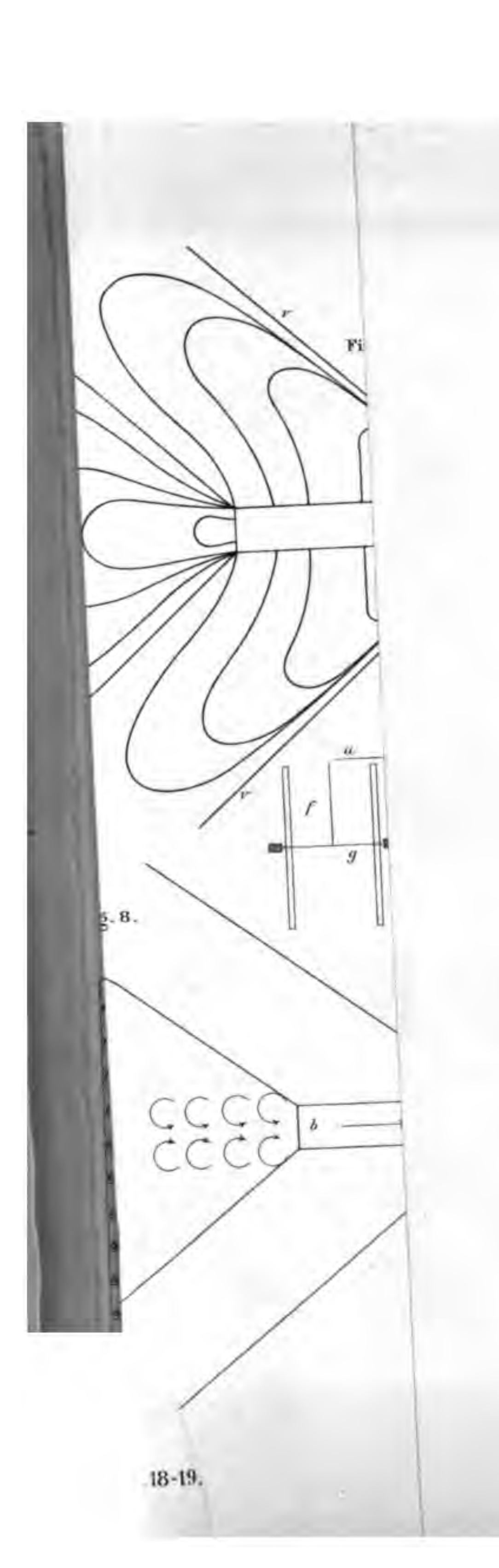


Fig. 8-10.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leip





18-19.


THE ASTOR LIBRARY
NY

Fig. 10.

1/10 nat. Grösse.

Fig. 4.

Fig. 8.

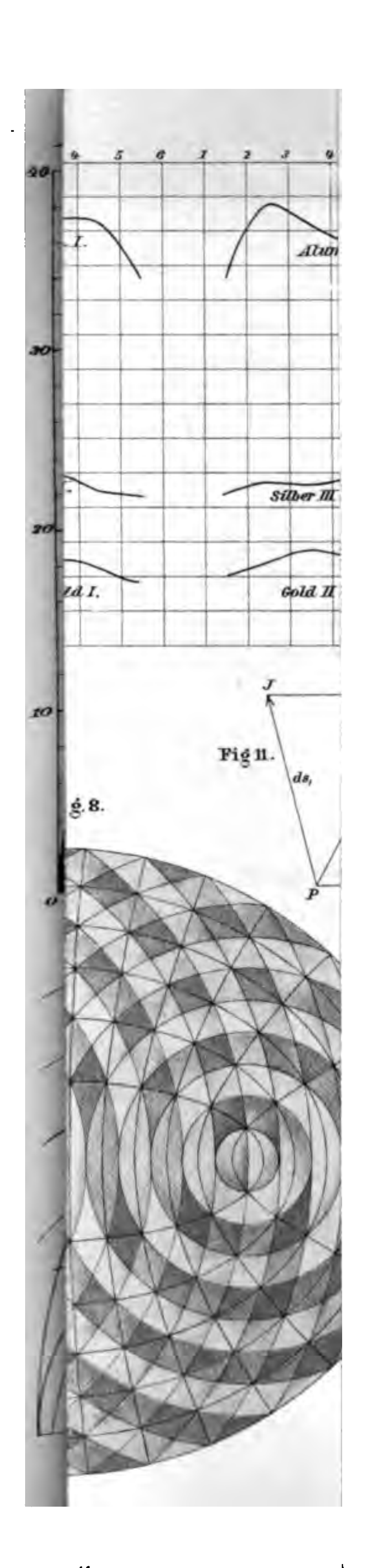
Fig. 6.

Fig. 9.

Fig. 5.

Fig. 7.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig



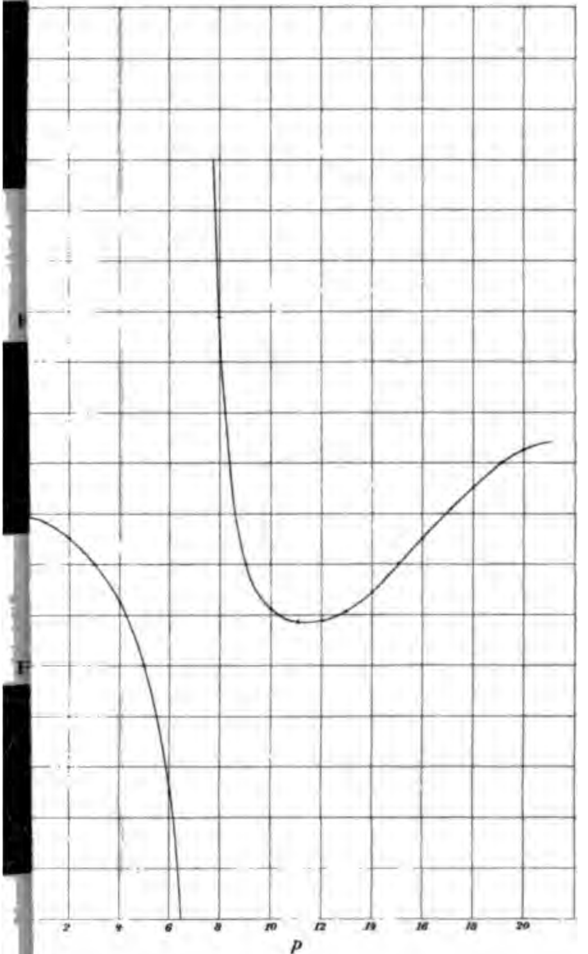
4
5
6
1
2
3
4
40
I.
Alum
30
Silber III
20
ld I.
Gold II
10
J
Fig 11.
ds,
g. 8.
P
0

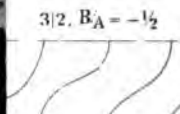
'4.





Fig. A *Hülfscurve für* 7|3.





3|2. B/A = −½

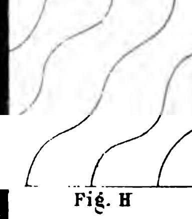


Fig. H

3|2. B/A = −1

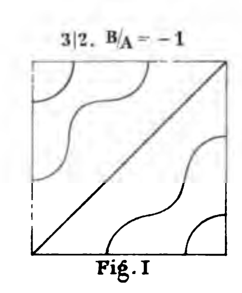


Fig. I



